



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TECNICO
de la
HIDRODESULFURACION DEL PETROLEO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO
DE INGENIERO QUIMICO

Presentan:

MAYTORENA HERRERA NICOLAS y
MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

MEXICO, D. F., 1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1978
ABO M. C. ~~25~~ 278
FECHA _____
REC _____
S _____



PAGINA 2

PRESIDENTE	PROF. EDUARDO ROJO DE REGIL
VOCAL	PROF. ROBERTO ANDRADE CRUZ
SECRETARIO	PROF. ANTONIO FRIAS MENDOZA
1er SUPLENTE	PROF. ARTURO LOPEZ TORRES
2° SUPLENTE	PROF. ENRIQUE BRAVO MEDINA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

NOMBRE DE LOS SUSTENTANTES



MAYTORENA HERRERA NICOLAS



MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

DIRECTOR DE TESIS

ANTONIO FRIAS MENDOZA

DEDICAMOS ESTA TESIS A NUESTROS QUERIDOS
PADRES QUE NOS BRINDARON SU APOYO
DURANTE TODA LA CARRERA.

ARTURO MAYTORENA
Y
GENOVEVA HERRERA

CARLOS MIRANDA
Y
MARGARITA GALARZA

I N D I C E

- I. - INTRODUCCION.
- II. - PROCESOS EXISTENTES.
- III. - FACTORES LIMITANTES.
- IV. - COSTOS.
- V. - CONCLUSIONES.
- VI. - BIBLIOGRAFIA.

I.- INTRODUCCION.

El objetivo de este estudio técnico se concreta a analizar los procesos de hidrodesulfuración sin tratar el endulzamiento de gases. El motivo principal de ~~estos~~ procesos es el control de la contaminación ambiental debido a las emisiones de SO_2 ocasionadas por la combustión de fracciones de petróleo, eliminación de azufre en cargas para otros procesos -- evitando el envenenamiento de los catalizadores, mejorando el número de octanaje, olor, color y estabilidad y previniendo la corrosión de equipos debido al bajo contenido de azufre.

La industria del petróleo en las últimas cuatro décadas ha recibido un -- gran impulso y a su vez ha tenido que resolver gran cantidad de problemas, entre los cuales el principal es la contaminación ambiental por compuestos de azufre que generalmente están presentes en los destilados del crudo, incluyendo naftas, querosinas y gasóleos como compuestos azufrados cuya presencia es indeseable por diversos factores que incluyen -- como ya dijimos la contaminación ambiental, por la formación de SO_2 durante la combustión de los compuestos que lo contienen y envenenamiento de catalizadores en ciertos procesos donde se requieren como materias primas.

Con respecto a la contaminación ambiental se han creado leyes, las cua-

les regulan la cantidad de productos contaminantes que determinadas industrias pueden emitir a la atmósfera, y con respecto al azufre se tienen reglas más restringidas, limitando la cantidad de azufre en combustibles.

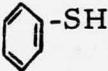
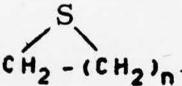
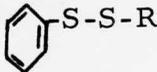
Para cargas utilizadas en otros procesos se requiere que tengan el menor contenido de azufre, para que el catalizador utilizado en dicho proceso no sufra deterioros y tenga una mayor eficiencia y duración.

En la naturaleza la mayor parte de los crudos del mundo tienen una gran cantidad de azufre, el cual se encuentra en muy variados tipos de compuestos.

Al analizar cuidadosamente los diferentes cortes del petróleo se han encontrado hasta 43 diferentes compuestos de azufre, de los cuales los -- mercaptanos y tiofenos, son los que se encuentran en mayor proporción, siguiendo los benzotiofenos.

Generalmente se encuentran que al aumentar el peso molecular de las - fracciones del petróleo, aumenta la proporción de tiofenos, que son los compuestos orgánicos de azufre más difíciles de descomponer. En seguida se muestra una tabla de los diferentes compuestos de azufre, de los cuales se debe eliminar el azufre:

DIFERENTES TIPOS DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN EL PETROLEO Y SUS DESTILADOS.

TIPO	FORMULA	APARECEN
Acido sulfhídrico	H_2S	x xx xxx
MERCAPTANOS:		
Alifáticos	R-SH	x xx xxx
Aromáticos	 -SH	xxx
SULFUROS:		
Alifáticos	R-S-R	xx xxx
Cíclicos		xx xxx (?)
DISULFUROS:		
Alifáticos	R-S-S-R'	xx
Aromáticos	 -S-S-R	xxx
POLISULFUROS	R-S _n -R'	xx xxx
TIOFENOS		xxx
BENZOTIOFENOS		xxx

Aparecen:

- x En aceite crudo.
- xx En productos de corrida directa y
- xxx En productos de desintegración.

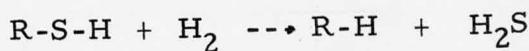
Como el azufre orgánico representa uno de los compuestos indeseables en el petróleo, debido al incremento en dificultades que su presencia ocasiona porque eleva el costo del proceso, aumenta la corrosión de equipos y baja la cantidad y calidad de los productos obtenidos, los que al ser utilizados ocasionan problemas sobre todo de contaminación ambiental, con óxidos de azufre problema que es crítico en la actualidad. Para éste fin se utiliza el proceso conocido en la industria de la refinación del petróleo como hidrosulfuración catalítica, que permite la eliminación del azufre por medio de la reacción de los compuestos orgánicos que lo contienen con hidrógeno, para dar compuestos saturados y sulfuro de hidrógeno -- que se desprende, ésta reacción se efectúa en presencia de un catalizador de hidrogenación-deshidrogenación adecuado.

Las condiciones de operación utilizadas son temperaturas comprendidas entre 300-450° C y presiones entre 6-60 atmósfera, utilizando como catalizador Mo-Co (Molibdato de Cobalto).

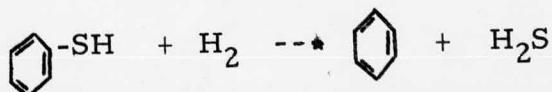
Las reacciones que se tienen con los compuestos de azufre por hidrogenólisis son las siguientes:

MERCAPTANOS:

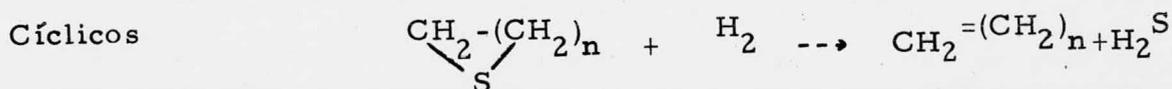
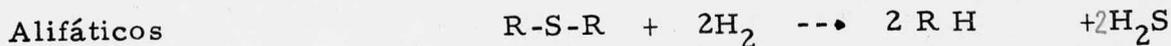
Alifáticos



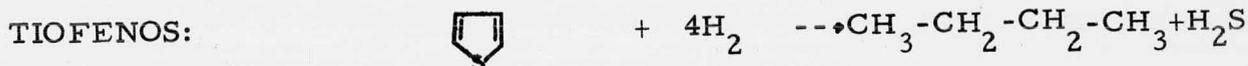
Aromáticos



SULFUROS:



DISULFUROS:



Estos son los productos que se obtienen de la hidrodeshulfuración.

De éste proceso no se había hecho su aplicación a escala industrial, por diferentes factores entre los cuales el más importante era el hecho de que el hidrógeno necesario para efectuar la reacción de hidrodeshulfuración, haya sido escaso y caro, hasta que se desarrolló, otro proceso importante que es la reformación catalítica.

A partir de los años entre 1931 y 1940 la gran demanda de combustible de alto octanaje, inicia una nueva etapa de investigación, desarrollándose nuevos procesos para elevar el número de octanaje, entre los cuales

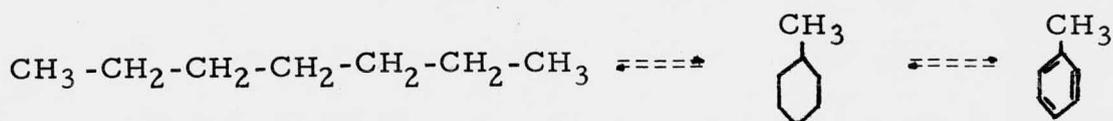
está la desintegración catalítica, así como la conversión de olefinas, butileno y propileno, en líquidos de baja temperatura de ebullición, por polimerización catalítica, que reemplazó el empleo de altas presiones y temperaturas comumente empleadas hasta entonces.

En estos años, varios trabajos de reformación catalítica son presentados, reportando el empleo de cromo y molibdeno soportados en alumina, sin embargo la demanda creciente de gasolina de alto octanaje persistía y éste proceso era insuficiente para satisfacer el mercado. Lo que originó la búsqueda de un nuevo catalizador de reformación. En el año de 1943 aparece el primer reporte de un metal de propiedades hidrogenantes-deshidrogenantes, en los procesos de reformación catalítica pero no fué hasta 1949 que el proceso fué patentado.

Este catalizador está constituido principalmente por un metal noble como el platino o el paladio soportados en una fase sólida de características --ácidas.

El acoplamiento de las fases metálica y ácida, forma un catalizador bi-funcional en el cual intervienen tanto las propiedades hidrogenantes-deshidrogenantes del metal, como las propiedades isomerizantes y ciclizantes del soporte ácido, ejemplo:

REACCION BIFUNCIONAL (METAL SOPORTE ACIDO)



De éste proceso de reformación catalítica se obtienen grandes cantida-- de H₂ que es materia prima para la hidrosulfuración, a su vez la hidro-- desulfuración es un proceso clave para ser posible la reformación, pues-- to que si el azufre no se elimina de las gasolinas para reformar, éste en venena el catalizador de platino empleado en el proceso, haciendolo pa-- sar a sulfuro de platino, sin ninguna actividad para las reacciones de in-- terés en la reformación.

Los cortes del petróleo a los cuales se les puede someter a la hidrosul-- furación son variados y se mejora su estabilidad, color, olor, caracte-- rísticas de combustión y número de octanaje.

Las reacciones de hidrosulfuración se han tratado de explicar de dife-- rentes maneras:

- A).- QUIMICAMENTE
- B).- TERMODINAMICAMENTE.
- C).- CINETICAMENTE.

A).- QUIMICAMENTE.- Se dice que las reacciones que se efectúan en - una hidrosulfuración es la ruptura de un enlace C-S seguido por la satu

ración de las valencias libres y de los dobles enlaces olefínicos.

Los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos se transforman en hidrocarburos saturados, mientras que los benzotiofenos se transforman en anillos aromáticos ramificados, sin indicar ciertamente cuales son los pasos que se efectúan.

B).- TERMODINAMICAMENTE.- Se explica que en el proceso de hidrosulfuración según los datos obtenidos experimentalmente muchas reacciones deben ocurrir, pero también algunas de ellas no ocurre, por ejemplo la termodinámica explica que en el proceso de hidrodeshidrosulfuración si la temperatura es suficientemente elevada puede haber además de desulfuración, una hidrodeshidrogenación con el rompimiento de enlace carbono-carbono, pero a pesar de ser favorable desde el punto de vista termodinámico, esto no ocurre.

En muchas de las reacciones que ocurren en la hidrodeshidrosulfuración se conocen sus constantes de equilibrio termodinámico y son muy elevadas, las cuales descienden al elevar la temperatura siendo mayores de 1 a 450° C que es límite superior de la temperatura usada en la práctica, por lo que si hay hidrógeno suficiente las reacciones deben llevarse a cabo hasta completarse, como éstas últimas no se efectúan cuando no se utiliza catalizador, se concluye que se encuentra controladas por otras

consideraciones de tipo cinético.

C).- CINETICAMENTE.- Se indica que la velocidad de reacción depende de las concentraciones de los compuestos de azufre y el catalizador utilizado.

Los primeros estudios que se hicieron a éste respecto de la cinética de hidrodeshulfuración se hacían con muestras puras, sin embargo, es necesario en la actualidad el favorecer los estudios cinéticos de fracciones de petróleo complejas, en los cuales se toma en cuenta los efectos de todos los componentes de la mezcla. Esto permite obtener resultados más representativos de los que realmente suceden en la operación industrial.

De éstas observaciones se deduce lo siguiente:

La velocidad de reacción es de primer orden con respecto a los compuestos de azufre; cuando la concentración de éste aumenta la velocidad de reacción disminuye, haciéndose inclusive inversamente proporcional a concentraciones suficientemente altas.

Esto se explica estudiando la hidrodeshulfuración de varios aceites, utilizando un catalizador comercial del tipo molibdato de cobalto, se encuentra que al aumentar el peso molecular de los compuestos de azufre la velocidad de reacción disminuye, y esto es debido a que aumenta las

ramificaciones de los compuestos de azufre y se tiene un mayor impedimento estérico, por lo que se hace más difícil el ataque al enlace carbono-azufre (absorbido en el sitio activo del catalizador), con los átomos de hidrógeno situado en las cercanías.

En el caso de que se aumente la concentración de hidrógeno la velocidad de reacción se incrementa.

En uno de los estudios cinéticos más importantes que se han hecho en la reacción de hidrodeshulfuración se descompone el tiofeno utilizando un catalizador comercial conteniendo 7% de molibdeno y 3% de cobalto depositado sobre alumina activa, y se propone el siguiente modelo de ecuación que da la velocidad de reacción para el tiofeno.

$$r \equiv \frac{kK_{to} P_{to} P_{as}}{(1+K_{to} P_{to} + K_{as} P_{as})^2}$$

^{H₂S}
_{H₂S}

EN DONDE:

K = Constante de equilibrio para la absorción.

k = Constante de velocidad de reacción.

p = Presión parcial.

to = Tiofeno.

as = Acido Sulhídrico.

Se ve que el H_2A inhibe la descomposición del tiofeno y que éste cuando se encuentra presente a altas concentraciones sobre la superficie del catalizador, compite con el H_2S para ocupar los sitios activos. Observan los investigadores que la reacción de hidrogenólisis (rompimiento de enlace C-S) y la hidrogenación (saturación de valencias libres y dobles ligaduras), se llevan a cabo cada una en un centro activo diferente del catalizador.

Los catalizadores usados en los procesos de hidrodesulfuración, son compuestos constituidos de una mezcla compleja de trióxido de molibdeno (MoO_3) y óxido de cobalto (CoO) depositados sobre trióxido de aluminio activo (Al_2O_3) generalmente bajo la forma alotrópica gama ó beta. A éstos catalizadores se les conoce con el nombre genérico de molibdato de cobalto y son catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación, que actúan sobre el enlace C-S, efectuando la hidrogenólisis.

La composición en óxidos y las proporciones relativas de éstos en los catalizadores, es muy variable. Existen diferencias de opiniones acerca de cual es la composición más eficiente, pero generalmente se acepta que la actividad aumenta con la concentración en óxidos, hasta un cierto límite arriba de el cual el incremento en actividad es mínimo. Varios autores sugieren que la actividad máxima se logra con un contenido

total de óxidos de 10, 12, 14% y que porcentajes mayores no consiguen resultados mejores, y proponen una relación atómica óptima de (Co/Mo) de 0.2 y las relaciones molares de (CoO/MoO₃) en el catalizador cuando es mucho del orden de 0.5.

La actividad de éstos catalizadores depende estrechamente del modo utilizado para su preparación, pues de esto dependen algunas de sus propiedades físicas más importantes como son área de la superficie, tamaño de poros, la estructura cristalográfica de los componentes activos y del soporte, seguido de una técnica adecuada de activación, como la calcinación.

Se tienen tres técnicas de preparación del catalizador:

- 1).- Mezclar los óxidos de cobalto, molibdeno y aluminio en forma sólida, obteniéndose tabletas o extrudados por la aplicación de presión, éste procedimiento no produce resultados adecuados, aún cuando es interesante por su sencillez.
- 2).- Coprecipitar el cobalto y el molibdeno sobre la alúmina ó bien coprecipitar simultáneamente los tres componentes del catalizador.
- 3).- Impregnar alúmina con una solución que contenga los componentes activos de cobalto y molibdeno. La impregnación se puede hacer de dos

maneras: se agregan sobre el soporte un exceso de solución impregnante la cual después de un tiempo de contacto adecuado se elimina por filtración; o bien utilizar un mojado incipiente, el que consiste en utilizar solamente una cantidad de solución impregnante que permita su penetración en el sistema poroso del soporte, pero sin que se observe líquido en exceso. Este último procedimiento permite la obtención de catalizadores de hidrodesulfuración, el catalizador ya manufacturado debe ser pretratado con H_2 y H_2S antes de utilizarse en la industria.

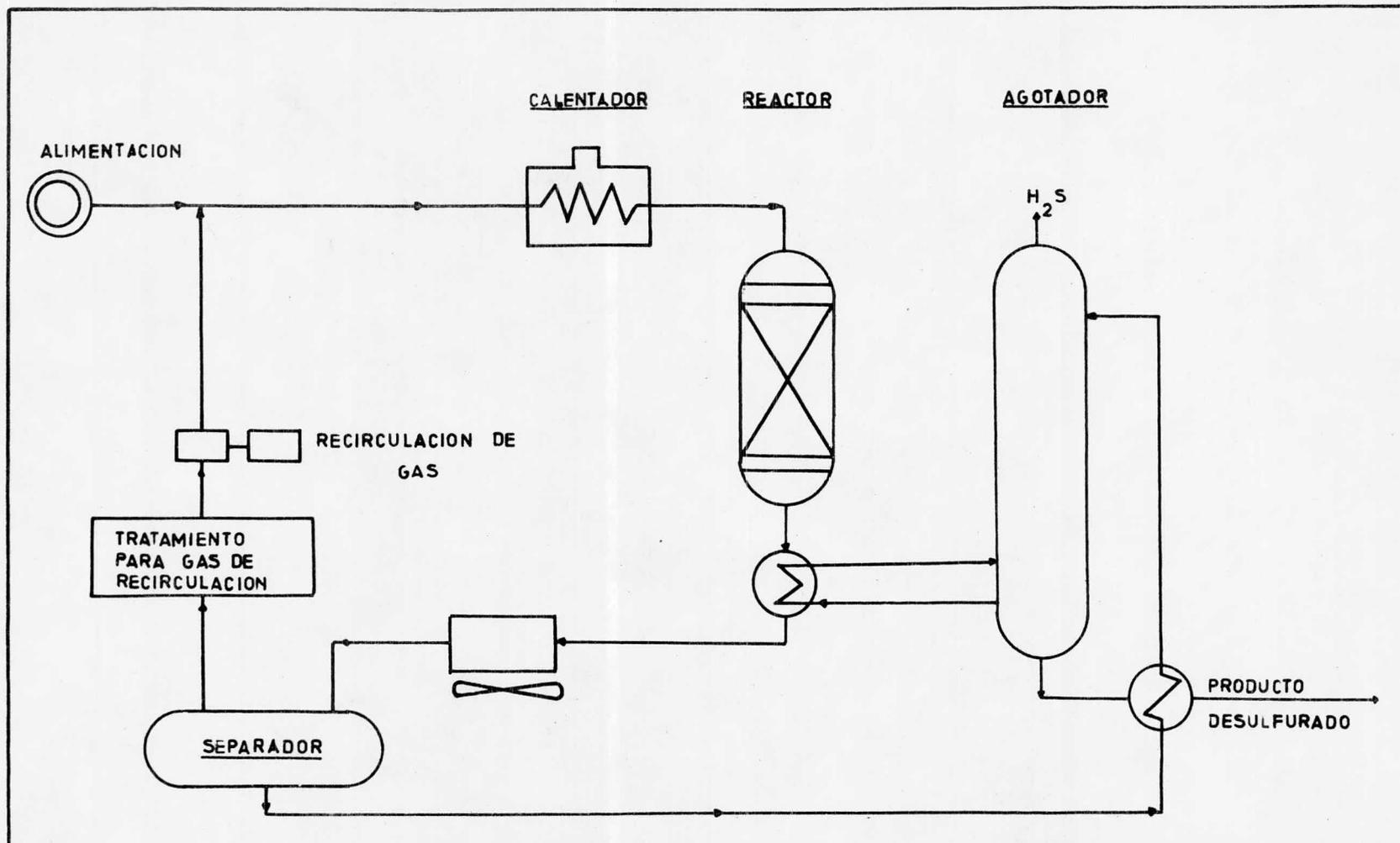
La longevidad del catalizador depende del tipo de corte de petróleo que se trate: si se utiliza para cortes ligeros como gasolina la actividad del catalizador es superior a dos años.

La pérdida temporal ó permanente de la actividad del catalizador se debe a varios factores, entre los que se pueden situar como más importantes la oclusión de los sitios activos por coke y los cambios cristalográficos en la alumina ó en los compuestos existentes en ella. El primero provoca pérdida temporal de actividad, que puede ser recuperada regenerando el catalizador en una corriente de aire y vapor a alta temperatura para quemar el coke. También puede provocar pérdida permanente como el otro factor citado, si el coke se origina de compuestos órgano metálicos, como las parafinas de vanadio y níquel. Este problema, se presenta en particular con fracciones pesadas de petróleo, como residuos que deben ser pretratados antes de efectuarse la hidrodesulfuración.

1. - AUTOFINING (BP TRADING Ltd.)
(British Petroleum Trading Ltd)

- A). - APLICACION: para desulfurar cargas destiladas de alto contenido de azufre, por ejemplo, alimentación para plantas SNG, sin requerimiento de una fuente externa de hidrógeno.
- B). - ALIMENTACION: gasolinas de corrida directa de naftas y querosinas, también extractos aromáticos y naftas solventes.
- C). - PRODUCTOS: casi completa desulfuración es obtenida, los productos más ligeros presentan un incremento de dos a tres en el número de octanos. Los extractos aromáticos pesados (de 500°F) y gas oils (de 700°F), da 70% de desulfuración.
- D). - DESCRIPCION: el flujo del proceso es presentado en el diagrama: la alimentación es combinada con la recirculación de gas rica en hidrógeno, es introducida en un calentador donde se alcanza la -- temperatura de reacción, después pasa a través de un reactor de lecho fijo con catalizador fuerte y fácilmente regenerado con mezclas de aire-vapor o gas inerte-aire. El efluente del reactor es enfriado con una corriente de recirculación del agotador y adicionalmente enfriado con aire, y pasado a un separador. El gas separado es tratado con dietanolamina para eliminar el sulfuro de hidrógeno, así queda más rico el gas en hidrógeno y después recirculado. El líquido de el seprador es mandado a una torre ago-

tadora, habiendo sufrido un cambio de calor con el producto desulfurado, donde el sulfuro de hidrógeno es eliminado.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 1	AUTOFINING
LICENCIADORA	(BP TRADING Ltd)
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

20

2. - HYDROFINING (British Petroleum Trading Ltd)

- A). - APLICACION: para eliminar el azufre de un amplio rango de cargas destiladas por hidrogenación catalítica.
- B). - ALIMENTACION: destilados variando desde gasolina ligera a gas oil de vacío de un punto de evaporación hasta de 1,020° F, incluyendo aceites de ciclo desintegrado catalítico o componentes de gas oil des carbonizado.
- C). - PRODUCTOS: los productos desulfurados son también mejorados en olor, color y estabilidad, y además satisface los requisitos para cargas de otros procesos.
- D). - DESCRIPCION: la limentación es mezclada con gas rico en hidrógeno, calentado hasta la temperatura de reacción y pasado a través de un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador de desulfuración fuerte y fácilmente regenerable. El efluente caliente del reactor sufre un cambio de calor con la mezcla de alimentación entrante, también enfriado con aire y después separada en corrientes gaseosa y líquida a alta presión. La corriente del gas separada es después -- tratada con dietanolamina para eliminar el sulfuro de hidrógeno y -- y después recirculada al proceso para reducir al mínimo los requisitos de hidrógeno de reposición. La corriente del producto liquido del separador es pasada a un separador de baja presión el cual per-

mite la eliminación de gases disueltos antes de la próxima etapa.

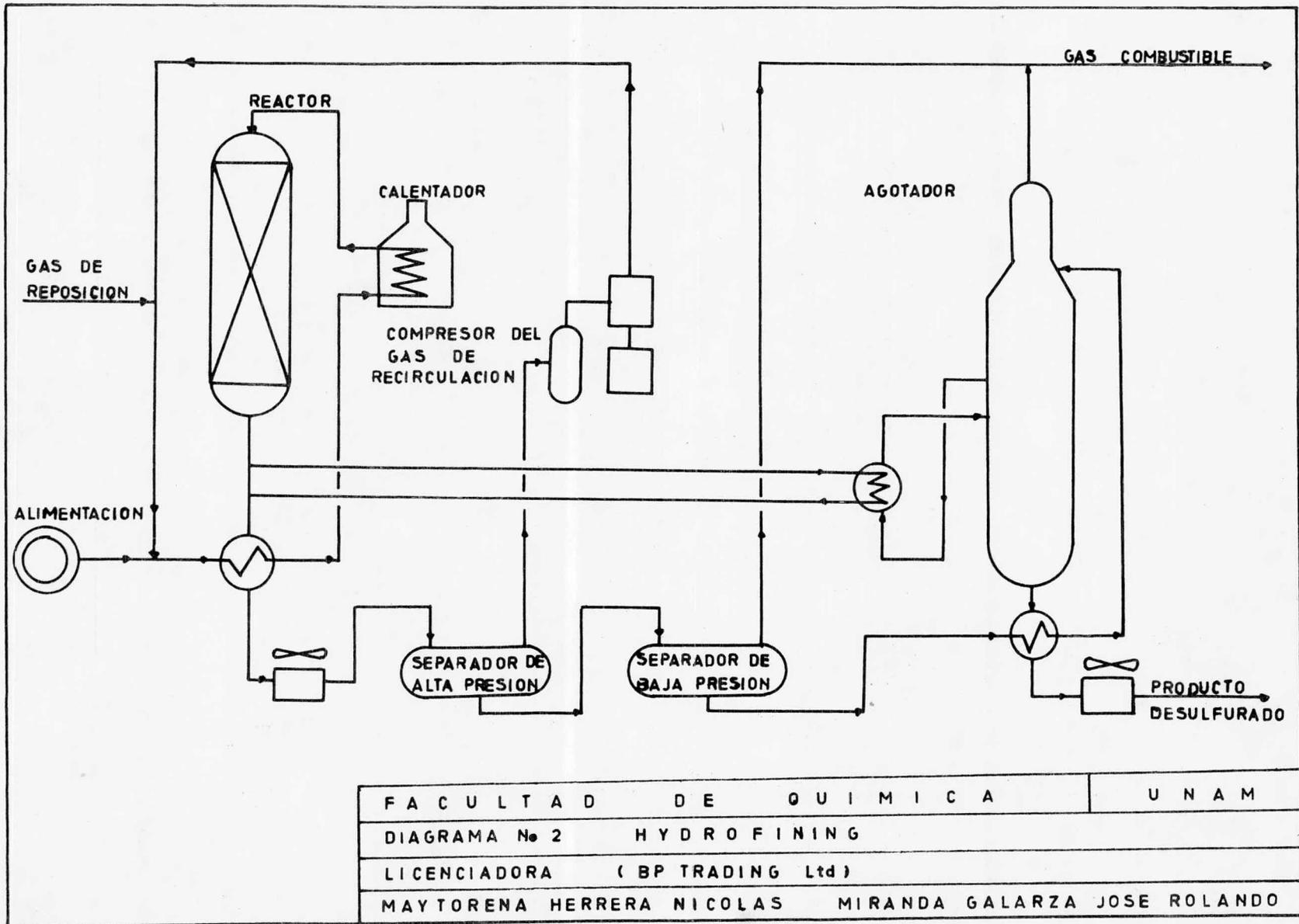
Una columna agotadora donde el producto es liberado de sulfuro de hidrógeno y algunos ligeros finales.

Parte de la corriente del efluente del reactor puede ser usada para suministrar calor al producto de el rehervidor del agotador o alternativamente puede ser usado vapor si se dispone. Esta planta es de operación sencilla y bajos costos de operación.

E).- **CONDICIONES DE OPERACION:** vaían de acuerdo a la alimentación y se realiza la operación a presiones y temperaturas moderadas.

F).- **RENDIMIENTOS:** los rendimientos en las diferentes alimentaciones es más grande que el 99%.

G).- **INSTALACIONES COMERCIALES:** 49 unidades están en operación, - con una capacidad total de 720 000 barriles por corrida diaria.



20/ 3. - RESIDUE DESULFURIZATION (British Petroleum Trading Ltd)

A). - APLICACION: para desulfurar residuo atmosférico de alto contenido de azufre.

B). - ALIMENTACION: normalmente el residuo atmosférico teniendo puntos de ebullición inicial en el rango de 570-750°F. Crudo alto (topped) también puede ser alimentado.

C). - PRODUCTOS: aceite combustible de bajo contenido de azufre de punto de ebullición más grande que 350°F. Destilados pueden ser recuperados si se requiere.

D). - DESCRIPCION: la alimentación de residuo atmosférico filtrado y desalado es mezclada con la recirculación gas rico en hidrógeno, son calentados hasta la temperatura de reacción y pasados a través de un reactor de lecho fijo de flujo descendente conteniendo un catalizador fuerte, barato, tolera depósito de metales y reduce el azufre hasta el nivel deseado. El efluente del reactor es enfriado con alimentación, con el producto líquido del separador número tres y con aire, después entra a un sistema de separación donde al líquido se le elimina el sulfuro de hidrógeno y finalmente se le lleva a un fraccionador que nos da un aceite combustible de bajo azufre. La sección de tratamiento de la recirculación de gas involucra parcial eliminación de metano y sulfuro de hidrógeno. Esto mantiene adecuada presión parcial de hidrógeno en la sección de reacción. Una parte de la re-

circulación de gas es suministrada a el reactor para controlar la temperatura. El consumo de hidrógeno es mínimo.

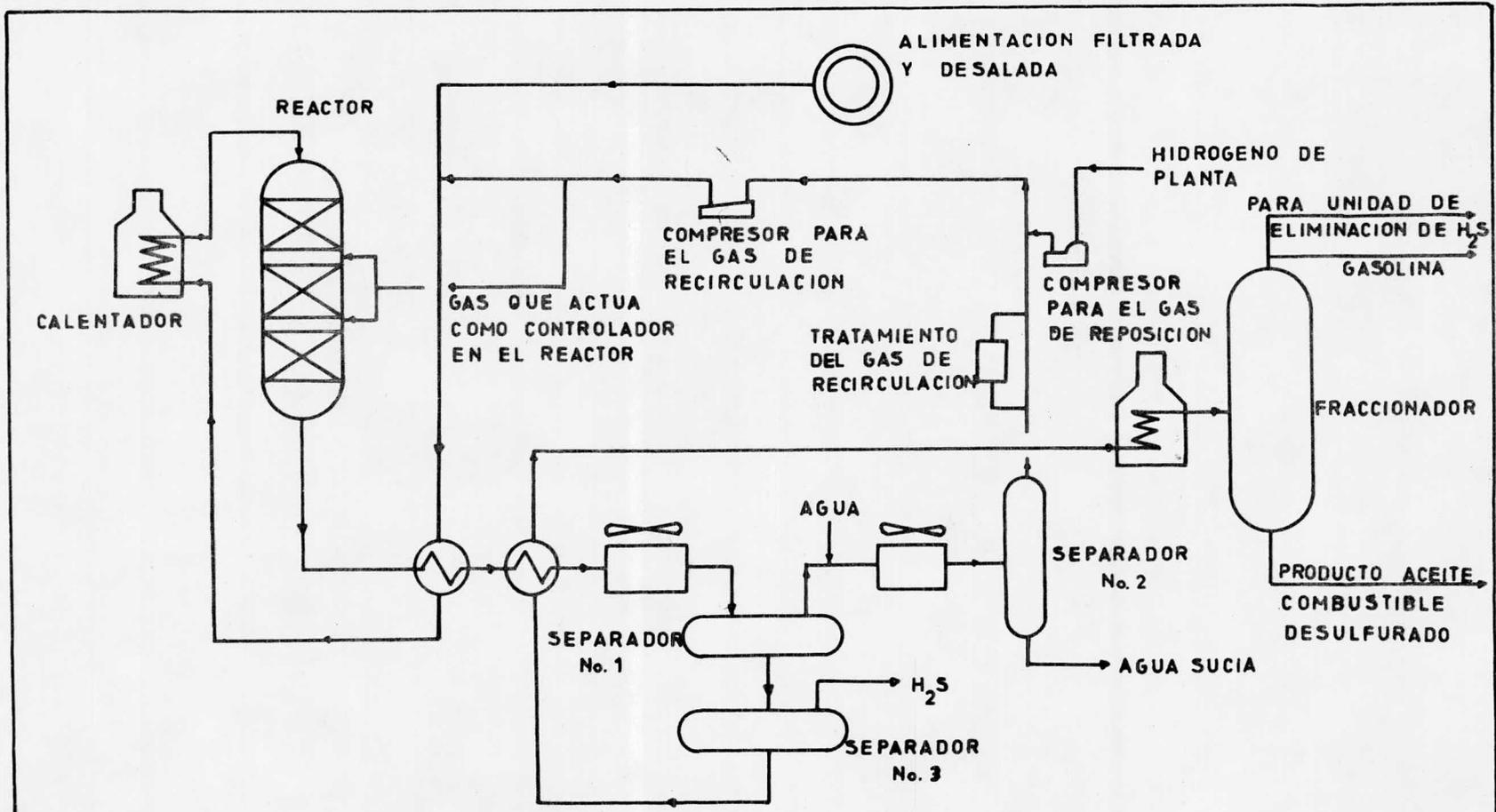
E).- CONDICIONES DE OPERACION: varían de acuerdo a la alimentación y se realiza la operación a presiones y temperaturas moderadas.

F).- RENDIMIENTOS: típicos para residuos atmosféricos kuwait.

	ALIM.	PROD.	350°F	
% en peso de azufre	4.0	1.0	0.5	0.3
Rendimiento, % en Vol.				
Gasolina ligera (C ₅ -180°F)		0.4	0.6	1.0
Gasolina pesada (180°-350°F)		0.6	1.1	2.8
Querosina (350°-438°F)		1.5	1.9	4.1
Gas Oil (438°-626°F)	4.6	10.5	11.0	13.9
Aceite comb. residuo (626°F)	<u>95.4</u>	<u>88.7</u>	<u>87.8</u>	<u>81.3</u>
T O T A L:	100.0	101.7	102.4	103.1
Consumo de H ₂ químico				
Ft ³ /barril		625	835	1,050

Máximo rendimiento de aceite combustible de reducida viscosidad y carbón Conradson.

G).- INSTALACIONES COMERCIALES: la british Petroleum ha desarrollado un diseño para una unidad de 50,000 b/ds.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 3	DESULFURACION DE RESIDUO ATMOSFERICO
LICENCIADORA (BP TRADING Ltd)	
MAYTORENA HERRERA NICOLAS MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO	

4. - RDS Y VRDS HYDROTEATING (CHEVRON RESEARCH Co.)
(Standard Oil of Calif.)

- A). - APLICACION: desulfuración de cargas residuales de alto contenido de azufre. También se usa para eliminar nitrógeno, metales y asfaltenos.
- B). - ALIMENTACION: incluye sobre todo crudos, aceite crudo alto (topped), residuo atmosférico y residuo de vacío.
- C). - PRODUCTOS: el principal producto es una carga mezclada de bajo contenido de azufre, de bajo contenido de nitrógeno y de metal, que puede ser usada como carga para proceso de conversión tales como hidrodeseintegración, deseintegración catalítica o descarbonización. Una pequeña cantidad de gasolina y subproductos de la destilación media, pueden ser conservados para reducir al mínimo el consumo de hidrógeno. Una combinación de desulfuración de gas oil de vacío (VGO) y una desulfuración de residuo de vacío (VRDS); es muchas veces una alternativa atractiva para una desulfuración directa de residuo atmosférico (RDS).
- D). - DESCRIPCION: la alimentación fresca es filtrada para eliminar hierro y sales, mezclada con parte de la recirculación de gas rica en hidrógeno e hidrógeno de reposición, pasa a un cambiador de calor en contra del efluente del reactor, después calentada hasta la temperatura de reacción y enviada a un reactor catalítico de lecho fijo con

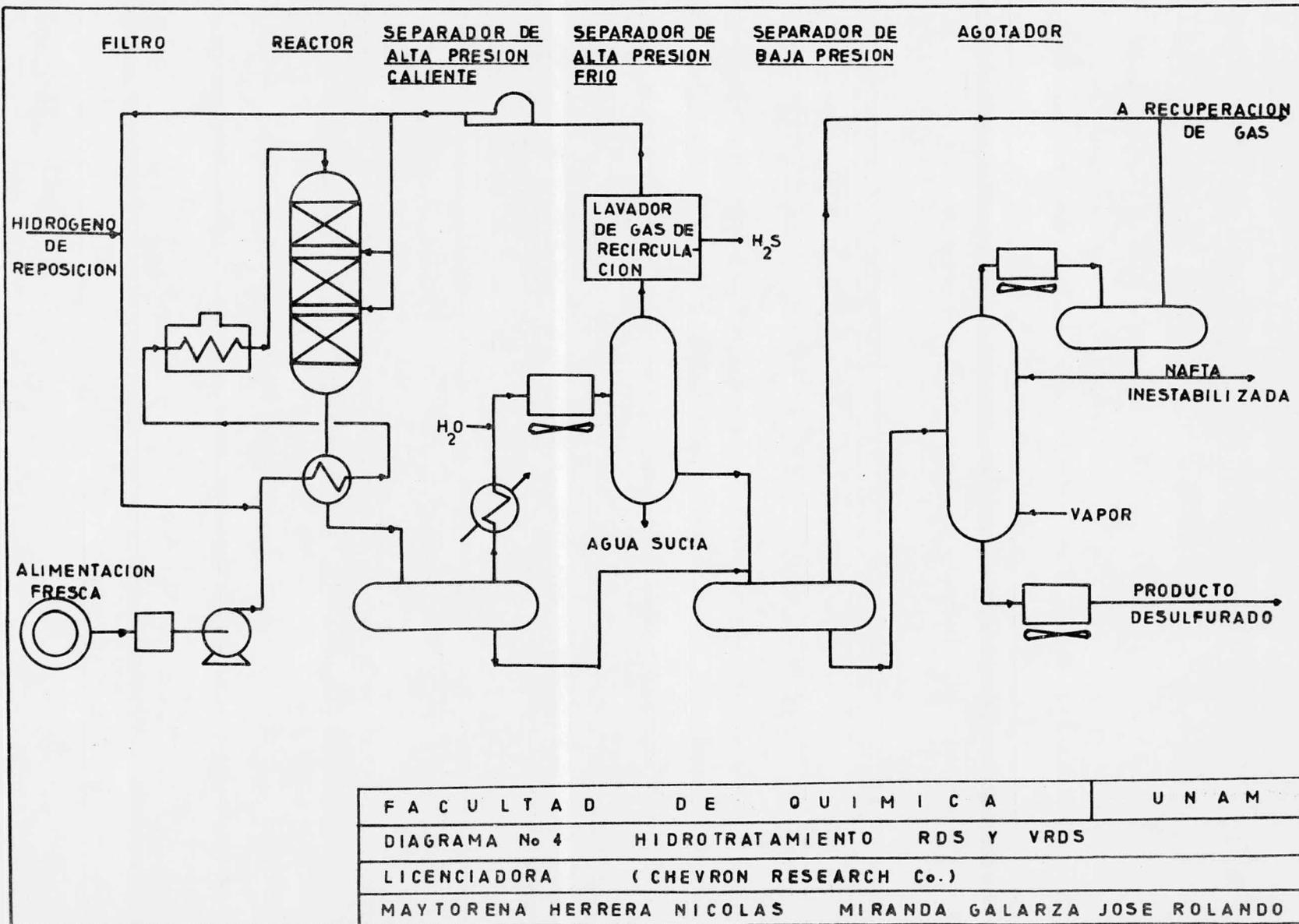
catalizador Chevron. Este catalizador está diseñado para adecuado depósito de metales y para reducir el azufre y nitrógeno hasta el -- nivel deseado. El resto de la recirculación de gas es usada para -- controlar los ascensos de temperatura en el reactor ocasionadas por la reacción exotérmicas. El efluente del reactor es enfriado, luego pasa a un separador de alta presión caliente de donde la fase vapor -- es enfriada, se la adiciona agua, enfriada a una temperatura moderada y se pasa a través de un separador de alta presión frío del cual el gas es lavado para eliminar el sulfuro de hidrógeno y recirculado. De este separador se elimina el agua sucia. El líquido de los dos seperadores de alta presión (caliente y frío) es llevado a el separador de baja presión. El líquido separado pasa a un agotador para eliminar el sulfuro de hidrógeno residual y ligeros finales.

- E).- CONDICIONES DE OPERACION: varía de acuerdo a la alimentación y se lleva a cabo la operación a temperaturas y presiones moderadas.
- F).- RENDIMIENTOS: los más típicos son presentados por dos diferentes residuos desulfurados. El requerimiento bajo de hidrógeno es una característica singular del catalizador isodesintegrado altamente selectivo usado en hidrotreatmento de desulfuración de residuo.

Origen del aceite crudo	LIGERO DE ARABIA		MEDIO DE ARABIA	
	ATM.	VAC.	ATM.	VAC.
Tipo de residuo				
Prop. de la limentación				
Gravedad °API	17.5	6.5	14.8	5.0
% en peso de azufre	3.0	4.1	4.0	5.1
% en Vol. de destilado				
Bajo 650°F	5		5	
Bajo 1000°F	67	1	50	nil
Consumo de H químico	620	950	880	960
Ft ³ /barril				
Rendimientos del producto (en base a la alimentación)				
% en peso de C y más ligeros	0.3	0.3	0.2	0.8
% en Vol. de C ₅ -350°F	0.8	1.8	2.5	3.0
% en Vol. de 350-650°F	12.2	5.0	17.5	7.5
% en Vol. de 650-1000°F	59.0	19.5	45.5	24.6
% en Vol. de 1000°F +	<u>29.6</u>	<u>76.7</u>	<u>36.6</u>	<u>68.1</u>
% en Vol. TOTAL DE LIQUIDO	101.6	103.0	102.1	103.2
% en peso de azufre				
650°F +	0.35	0.7	0.60	0.85
1050°F +	0.63	0.85	0.95	1.0

G).- INSTALACIONES COMERCIALES: ocho unidades Chevron VRDS y

y una unidad Chevron RDS de hidrotratamiento. La capacidad total es de 238.500 barriles/corrida = diaria.



5. - VGO Y DAO HIDROTREATING (CHEVRON RESARCH Co.)
(Standard Oil of Calif.)

- A). - APLICACION: desulfuración de gas oi, de alto punto de ebullición y alto contenido de azufre.
- B). - ALIMENTACION: una amplia variedad de tipos, tales como gas oil de vacío virgen y gas oil más ligeros, aceites residuales desasfaltados, gas oil descarbonizados, etc.
- C). - PRODUCTOS: el principal producto es una carga mezclada de aceite combustible de bajo contenido de azufre. Productos con niveles de azufre tan bajos como 0.05% son obtenibles de gas oil de vacío de Middle East con alto contenido de azufre.
- Los procesos de hidrotreamiento VGO y DAO son idealmente apropiados para la preparación de cargas para FCC (fluido de desintegración catalítica). En muchas refinerías, el hidrotreamiento -- VGO es la primera parte de una planta de desulfuración para producir aceite combustible de carga mezclado. Después adición de desulfuración de residuo de vacío (VRDS Hidrotreamiento) producirá un aceite combustible de 0.5% (o más bajo) de contenido de -- azufre del residuo de alto contenido de azufre de Middle East.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es mezclada con la recirculación de gas rico en hidrógeno e hidrógeno de reposición, precalentados con el efluente del reactor, después calentados a la tempe-

ratura de reacción y pasados a través de un reactor de lecho fijo - (sistema continuo) usando un catalizador de desulfuración altamente selectivo. El catalizador provee gran capacidad de desulfuración a presiones bajas, con mínima desintegración y bajo consumo de hidrógeno. Una parte de la recirculación de gas es usada para controlar los ascensos de temperaturas en el reactor ocasionados por las reacciones exotérmicas. El efluente del reactor es enfriado con la alimentación, con agua y finalmente con aire, después sometido a un separador de alta presión. El gas separado es lavado para eliminar el sulfuro de hidrógeno y recirculado. El líquido separado es enviado a un separador de baja presión donde se elimina el sulfururo de hidrógeno y después el líquido es mandado a un agotador para quitarle los gases disueltos.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: varían de acuerdo a la alimentación y la operación se lleva a cabo a temperatura y presiones moderadas.

F).- RENDIMIENTOS: para hidrotratamiento comercial de carga de Middle East. El singular sistema de catalizador es responsable del bajo consumo de hidrógeno y un pequeño volumen de subproductos de 350°F menos del material producido.

Origen del crudo	MEDIO DE ARABIA	PESADO DE ARABIA
Tipo de alimentación	GAS OIL DE VACIO PESADO	RESIDUO ATMOSFERICO
Props. de la alimentación		
Gravedad°API	22.4	12.3
% en peso de azufre	3.1	4.2
Ni + V, ppm	nil	25
Destilación, ASTM		
10%	645	1030
30%	725	1100
50%	795	
90%	975	
Consumo de H ₂ químico		
Ft ³ /barril	410	630
Rendimiento del producto (sobre la alimentación)		
% en peso de H ₂ S	3.19	4.0
% en peso de NH ₃	0.01	1.2
% en peso de C ₁ -C ₃	0.23	0.3
% en vol. de C ₄	0.1	0.3
% en vol. de C ₅ -350°F	2.0	5.0
% en vol. de 350°F +	98.8	96.0
% en vol. de C ₅ + del		

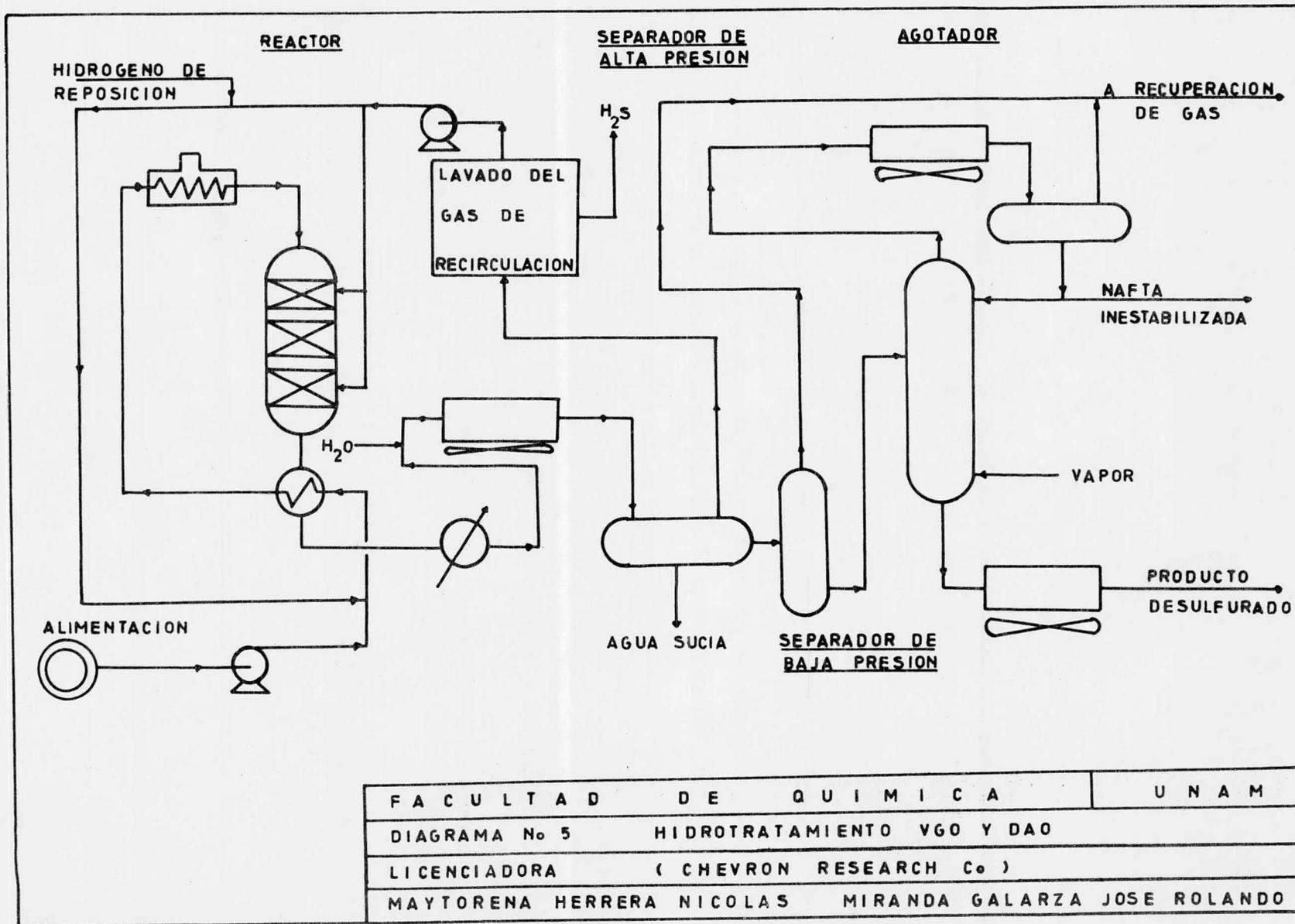
% en peso de azufre en

el producto de 350°F +

0.1

0.4

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: dieciséis unidades de hidrotra--
tamiento Chevron VGO están en operación. Nueve más están bajo
construcción. La capacidad total de las 25 unidades es de ----
860 0000 barriles por corrida diaria. La Chevron ha operado sa-
tisfactoriamente unos 25 000 barriles por corrida diaria, por hidro_
tratamiento DAO-hidrodestintegración por nueve años.



FACULTAD	DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 5	HIDROTRATAMIENTO VGO Y DAO	
LICENCIADORA	(CHEVRON RESEARCH Co.)	
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA	JOSE ROLANDO

6. - GO-FINING Y RESIDFINING (EXXON RESEARCH)

- A). - APLICACION: GO-fining usualmente sirve como un paso inicial de desulfuración en la producción de azufre para reducir el contenido de azufre de el total de aceite (pool) de fondo hasta cerca de 50%. Los productos destilados de alto punto de ebullición tales como -- gas oil virgen de vacío, gas oil visbroken, aceite de ciclo catalítico y térmico, junto con gas oil descarbonizado pueden ser más del 98% desulfurados vía GO-fining. La reducción de 60 a 90% del contenido de azufre del aceite combustible de fondos puede ser conseguido vía REDISfining. RESIDfining ofrece una desulfuración del 90% sobre carga residuales.
- B). - ALIMENTACION: GO-fining; gas oil virgen de vacío, gas oil desintegrado, gas oil visbroken y gas oil descarbonizado. RESIDfining; residuo atmosférico.
- C). - PRODUCTOS: aceite combustible de bajo azufre y cargas mezcladas de bajo azufre.
- D). - DESCRIPCION: Go-fining y RESIDfining tienen esencialmente el -- mismo diagrama de flujo básico. Sin embargo, RESIDfining, incorpora un sistema de reactor plugging de protección para compensar durante la tendencia a ensuciamiento y carbonización de las limitaciones más difíciles. En ambos procesos la alimentación y -

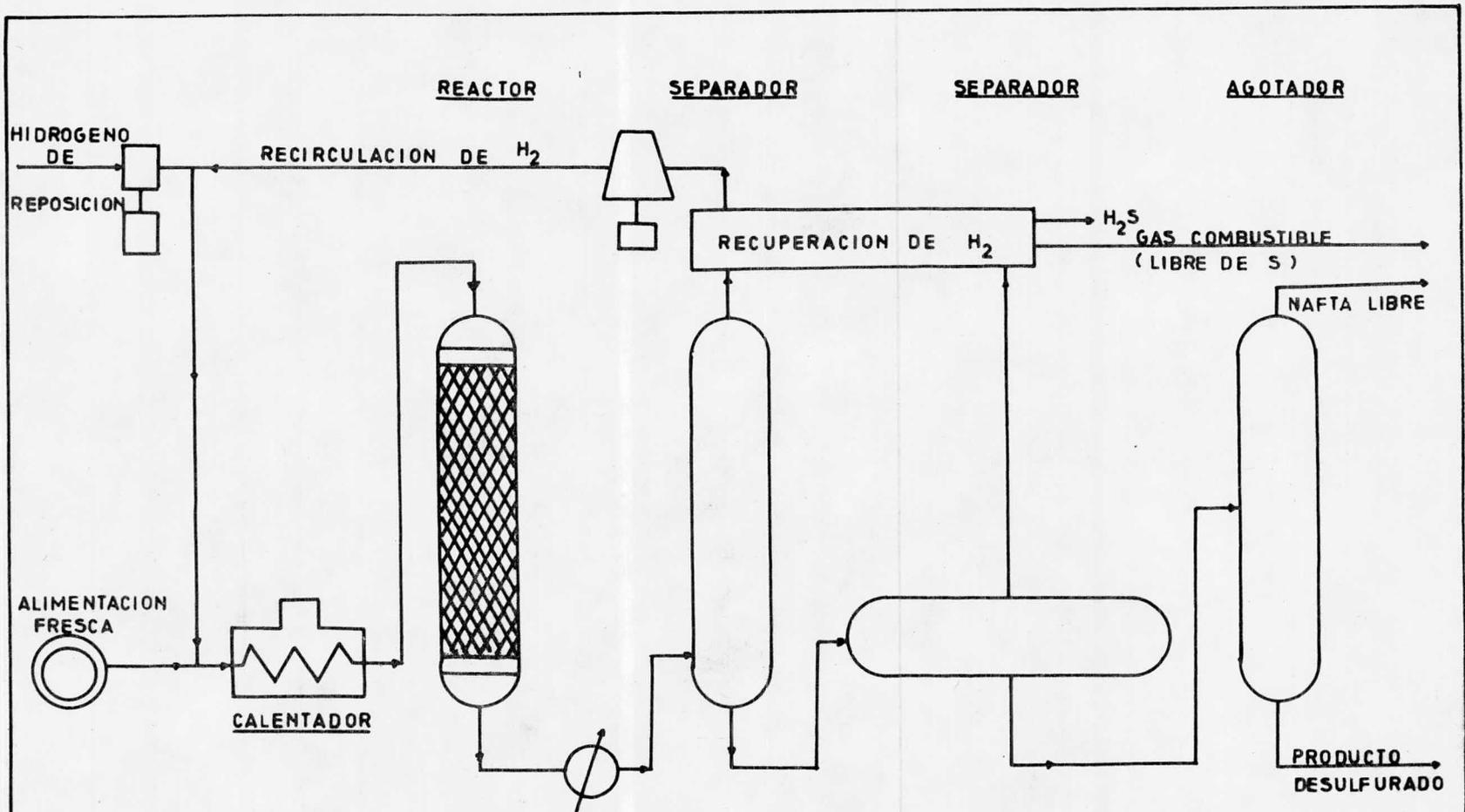
el gas de recirculación y de reposición rico en hidrógeno son mezclados y calentados hasta la temperatura de reacción. Después -- entra el reactor de lecho fijo que utiliza un catalizador con propiedad de bajo costo, alta actividad y mantenimiento. El catalizador capacita ambos procesos para operar a presiones reducidas. Las presiones del reactor GO-finer han sido demostradas comercialmente de 500 a 800 psig sobre una amplia variedad de cargas y condiciones de proceso. El reactor RESIDfiner fué diseñado para operar a una presión de 1000 psig. El efluente del reactor es enfriado con agua y es enviado a un sistema de separadores donde el gas separado es lavado para eliminar el sulfuro de hidrógeno y amoníaco, después combinado con el hidrógeno de reposición para suministrar el gas requerido por el proceso. El líquido separado es subsiguiente agotado o fraccionado para eliminar gases y una pequeña cantidad de naftas de el producto desulfurado. Como estos procesos presentan baja presión de operación ofrecen significativa ventaja económica en los costos de inversión y de operación, primordialmente debido a la presión reducida de capacidad para equipo más grande y menos consumo de hidrógeno.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: la presión del reactor GO-fining es de 500 a 800 psing y la presión del reactor RESIDfining es de 1000 psig.

F).- RENDIMIENTOS:

Propiedades de la alimentación	GO-fining		RESIDfining	
	PESADO ARABE	ATHABAS- CATAR SA NOS	GACH SARAN	ARA- BIA HEA VY
Origen				
Rango de temperatura °F	700/1050	380*	650+	650+
Gravedad °API	21.1	14.5	15	12.3
% en peso de azufre	2.96	3.97	2.50	4.19
V + Ni, wppm	-----	-----	220	120
% en peso Conradson carbon	-----	-----	9.5	13.3
RENDIMIENTO PROMEDIO				
% en peso sobre FF de				
ligeros finales	0.38	0.75	0.83	1.46
% LV sobre FF, de C ₅ /400°F	0.9	8.0	3.4	6.0
% LV sobre FF, de 400°F +	100.6	95.0	98.1	96.4
Gravedad °API	27.5	22.8	19.6	20.7
% en peso de azufre	0.10	0.11	0.3	0.3
Consumo de H ₂ químico				
Ft ³ /barril	410	975	625	915

G).- INSTALACIONES COMERCIALES: 17 unidades de GO-finer con capacidad variando desde 18 000 y 95 000 barriles por corrida diaria; -- tres unidades RESIDfining con capacidad total de 200 000 barriles por corrida diaria.



FACULTAD	DE	QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 6	GO-FINING Y RESIDFINING		
LICENCIADORA	(EXXON RESEARCH)		
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO		

7. - HYDROFINING (EXXON RESEARCH)

- A). - **APLICACION:** mejora la cantidad de una amplia variedad de cargas de petróleo y productos por tratamiento catalítico con hidrógeno. Este proceso es extremadamente versátil y con la propiedad de seleccionar catalizador y condiciones de operación, ha sido usado -- con buen éxito para eliminar impurezas tales como azufre y nitrógeno, también mejora el olor, color, estabilidad y características de quemado de materiales vírgenes y desintegrados, variando desde ligeros finales hasta gas oil destilado pesado y cargas lubricantes.
- B). - **ALIMENTACION:** nafta vírgen, nafta desintegrada, solventes, querosinas, gas oil, aceite lubricante, cera, diesel combustible y aceite para horno.
- C). - **PRODUCTOS:** esencialmente el 100% del aceite alimentado es recuperado como producto terminado. Las propiedades del producto varían con el grado de tratamiento usado.
- D). - **DESCRIPCION:** la alimentación y el gas rico en hidrógeno son precalentados hasta la temperatura de reacción dependiendo sobre el tipo de alimentación y objetivo del proceso, después pasa una reacción dependiendo sobre el tipo de alimentación y objetivo del proceso, después pasa un reactor de lecho fijo que contiene un cataliza-

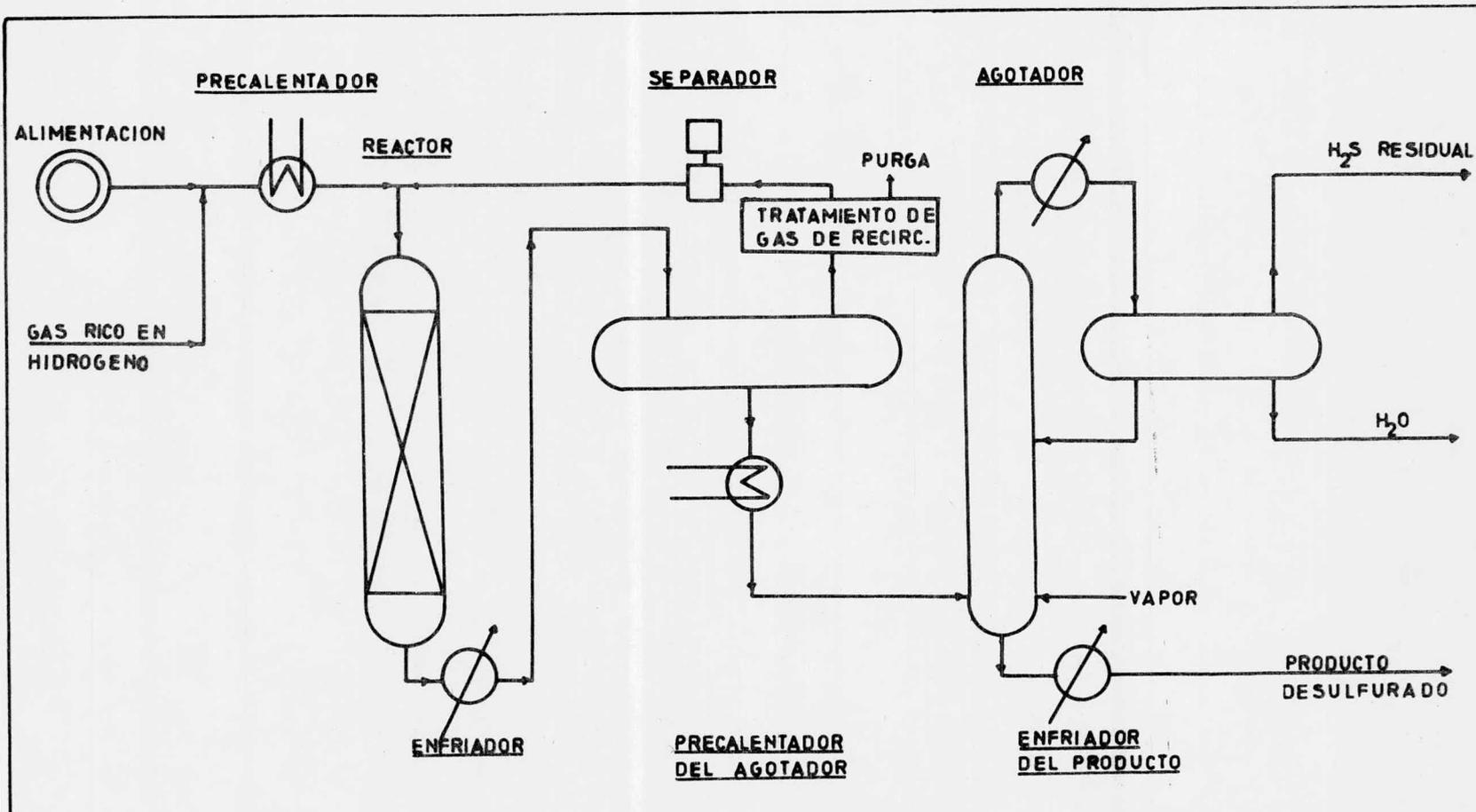
dor regerable de óxido de metal de alta actividad. El efluente del reactor es enfriado con agua y enviado a un separador. El gas se=parador. es tratado con dietanolamina para eliminar el sulfuro de hidrógeno, para ser usado en otra operación o recirculado al líqui=do del separador es calentado y llevado al agotador donde se elimi=na el sulfuro de hidrógeno residual.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: las usuales son: el rango de temperatura de 400-700°F y el de la presión es de 200-500 psig.

F).- RENDIMIENOS: para nafta vírgen:

Origen del crudo	WEST TEXAS	
	Rango de ebullición, °F	
	200	320
	ALIMENTACION	PRODUCTO
% en peso de azufre	0.12	0.001
Número de mercaptanos	33.0	0.0
F-1 Octano limpio	63.5	64.0
% en volúmen de rendimiento	----	100

G).- INSTALACIONES COMERCIALES: aproximadamente 225 unidades están en operación o siendo diseñadas con una capacidad total de 4 millones de barriles por corrida diaria.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 7	HYDROFINING
LICENCIADORA	(EXXON RESEARCH)
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

8. - GULFINING (GULF RESEARCH)

- A). - APLICACION: hidrodeshulfuración de gas oil pesado de destilación.
- B). - ALIMENTACION: gas oil pesado de destilación incluyendo destilado de vacío.
- C). - PRODUCTOS: aceite combustible de bajo azufre o carga para unidad de desintegración catalítica estabilizados.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es mezclada con hidrógeno fresco y de recirculación, calentada a la temperatura de reacción para después introducirlo al reactor Gulfining de lecho fijo con catalizador fácilmente regenerable y de alta actividad. El efluente del reactor es enfriado y enviado a un separador de alta presión de el cual la corriente de gas es lavada para eliminar el sulfuro de hidrógeno y después recirculado. Parte de la recirculación de gas es suministrada al reactor para mantener un rango temperatura óptima ya que las reacciones desulfuración son exotérmicas. El líquido del separador de alta presión va hasta un separador de baja presión donde el sulfuro de hidrógeno y gases ligeros de hidrocarburos son parcialmente sacados fuera y lavados para eliminar el sulfuro de hidrógeno. El líquido luego es enviado a un agotador donde se elimina el sulfuro de hidrógeno restante, quedando así el aceite combustible desulfurado y estabilizado.

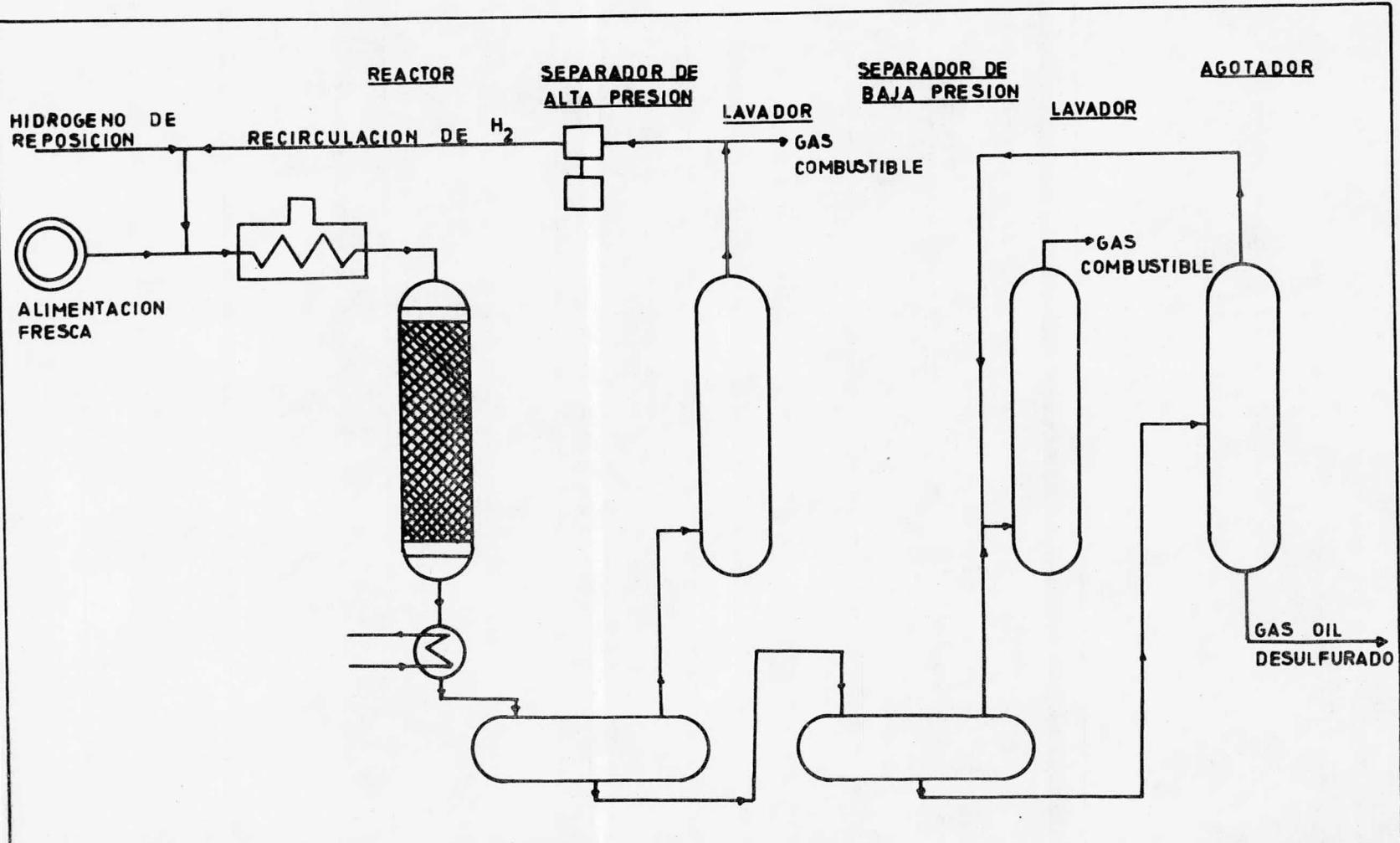
E).- **CONDICIONES DE OPERACION:** todos los gases oils pesados de va
cío con un punto de evaporación de 1 100°F pueden ser satisfactoria
mente procesados con temperaturas y presiones moderadas. El --
 consumo de hidrógeno debe ser relativamente bajo, siendo una fun-
 ción de la cantidad de azufre a eliminar. La operación de la plan-
 ta es bastante simple y se realiza con un personal mínimo.

F).- **RENDIMIENTOS:** altos niveles de sulfuración, típicamente del 90%.
 Los rendimientos que se dan son para gas oil de Middle East:

% Vol. convertido en producto (más pesado que gasolina)		99.3
Consumo de hidrógeno químico, Ft ³ /barril en la conversión		350
DATOS	CARGA	PRODUCTO
Gravedad, °API	24.0	29.0
Destilación ASTM, °F		
IBP	410	
10%	622	
50%	870	
90%	1020	
EP	1090	
% peso de azufre	2.20	0.2
% peso de residuo de carbon	0.7	0.2

Niquel + Vanadio ppm	2	---
Viscosidad, Cps A 122°F	20	16

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: en 1971 había dos unidades Gulf-
ning que operaban con 17 500 barriles por corrida diaria.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 8	GULFINING
LICENCIADORA (GULF RESEARCH)	
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

9. - RESID HDS (GULF RESEARCH)

- A). - APLICACION: para la transformacion de residuos atmosféricos y de vacío de alto contenido de azufre a aceites combustibles de bajo contenido de azufre y pequeñas cantidades de nafta y destilados me di os de bajo contenido de azufre; desulfuración de crudos de alto - contenido de azufre.
- B). - ALIMENTACION: aceite crudo de alto contenido de azufre, residuos atmosféricos y de vacío de alto contenido de azufre.
- C). - PRODUCTOS: aceites combustibles, destilados pesados y medios que contienen bajo azufre. Los productos del tipo III y IV pueden ser usados directamente como cargas de desintegración catalítica. Productos del tipo II pueden ser flasheados al vacío para ser suministrado como carga de desintegración catalítica.
- D). - DESCRIPCION: (tipos II, III y IV); la alimentación fresca de filtrada, mezclada con el gas rico en hidrógeno de reposición y de recirculación y después dividida en partes iguales, suministrada a una sección de reacción HDS. El efluente de los reactores son llevados a separadores de alta presión; el gas separado es lavado con dietanolamina para eliminar el sulfuro de hidrógeno y luego recirculado. Parte de la recirculación de gas es suministrada al reactor para - mantener el rango de temperatura óptima. El líquido separado pa-

sa a través del separador de bajo presión donde se eliminan gases ligeros y sulfuro de hidrógeno. El líquido de ésta separación es enviado a un fraccionador para eliminar el sulfuro de hidrógeno restante. Los procesos del tipo IV usa tres reactores, el tipo III usa los dos primeros reactores y el tipo II usa solamente el primer reactor.

E). - **CONDICIONES DE OPERACION:** se utiliza alta presión para reducir al mínimo la producción de carbon: el rango de la presión es de 800-3 000 psig. Y la temperatura es de 650-850°F. La velocidad del gas es de 2000-10 000 Ft³/barril.

F). - **RENDIMIENTOS:**

KUWAIT

Carga (650°F +)

Gravedad, °API	16.6
% de azufre	3.8
Ni + V en ppm	60

TIPO DE HDS

II III IV

Rend. en el producto

% en peso de H ₂ S	3.1	3.7	3.9
% en peso de C ₁ -C ₄	0.6	0.9	1.1
% en Vol. de nafta C ₅ -375°F	2.6	3.8	4.6
% en Vol. de Dest. 375-650°F	8.5	---	---
% en Vol. de Ac. Comb. 650°F	90.1	---	---
% en Vol. de Ac. Comb. 375°F	--	98.0	97.4
Consumo de H químico ft ³ /barril	500	660	830

Aceite Combustible

Gravedad, °API	21.2	24.3	25.0
% de azufre	1.0	0.30	0.10

Alimentación de Desintegración

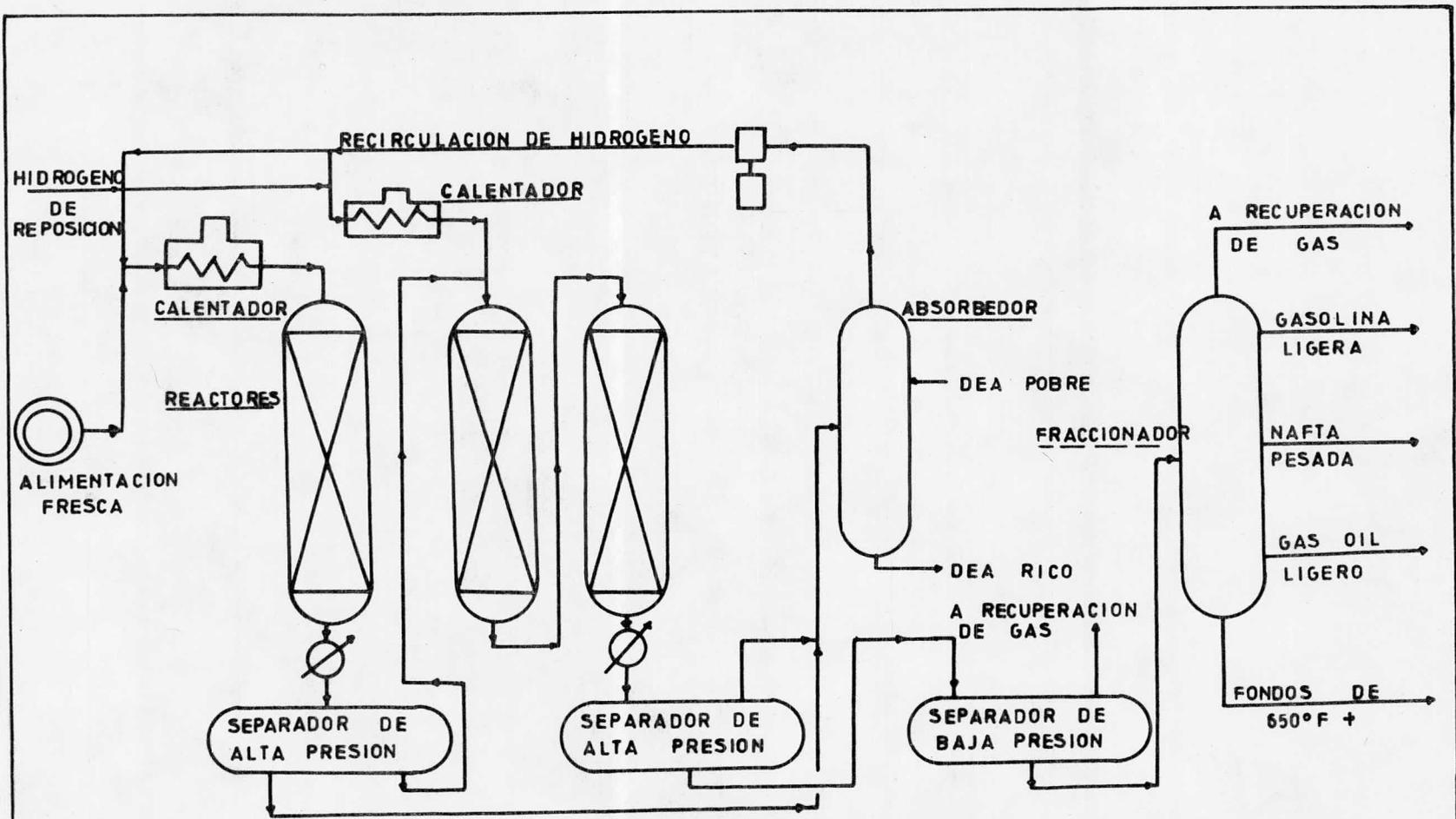
Catalítica (650- 1,100°F)

Gravedad, °API	24	25.5	27.4
% de azufre	0.65	0.24	0.09
% de carbon residual (Conradson)	0.24	0.1	----
Ni + V en ppm	0.2	0.2	0.1

Fondos de Torre de Vacío (1,100°F)

Gravedad, °API	13	14.1	15.8
% de azufre	2.6	0.73	0.22
SUV 210°F	4000	1900	900
% de carbon residual (Conradson)	21	15.7	11.0

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: cinco unidades están en operación, en todos los casos, las unidades están diseñadas para una alimentación de 50 000 barriles por corrida diaria.



FA C U L T A D	D E	Q U I M I C A	U N A M
D I A G R A M A N o 9 R E S I D H D S T I P O I V			
L I C E N C I A D O R A (G U L F R E S E A R C H)			
M A Y T O R E N A H E R R E R A N I C O L A S M I R A N D A G A L A R Z A J O S E R O L A N D O			

10. - H-OIL (HYDROCARBON RESEARCH)

- A). - APLICACION: para desulfurar y desmetalizar gas oil pesado o residuos atmosféricos y de vacío.
- B). - ALIMENTACION: gas oil pesado, residuos atmosféricos y de vacío.
- C). - PRODUCTOS: aceites combustibles de bajo contenido de azufre, residuos atmosféricos y de vacío mejorados.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es mezclada con el gas rico en hidrógeno que ha sido previamente calentado e introducido al sistema de reactores H-Oil. El reactor es de lecho ebullitivo, una producción HRI que es el corazón de este proceso. Es un reactor de retromezclado el cual usa un flujo de hidrógeno y líquido ascendente para una expansión de lecho catalítico y distribuir el líquido, gas y catalizador con suavidad a través del reactor. La precisa y continua adición y retiro del catalizador durante la operación evita la necesidad de - parar la planta debido a la desactivación del catalizador encontrado en otros procesos. Esto mantiene también la uniforme actividad óptima del catalizador, lo cual se refleja en la alta calidad del producto. El efluente del reactor pasa a un separador de donde el líquido es enviado a un estabilizador donde se eliminan los gases disueltos y el sulfuro de hidrógeno. El gas separado es purificado y recirculado.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: las usuales en éstos procesos --
H-Oil; el rango de temperatura es de 700-800° F. Y el rango de la
presión es de 800-3,000 psig.

F).- RENDIMIENTOS: una desulfuración del 93.8% es conseguida en las
operaciones comerciales.

CONVERSION	Lt. ARABIAN RESIDUO DE VACIO	DESMETALIZADO Y DESULFURADO	MEZCLA DE IRA- NIAN
Gravedad, °API	6.5	Gravedad, °API	17.5
Producto, % LV en FF		% en peso de S	2.73
C ₄	3.9	Vanadio ppm	98
C -300°F	11.1	Níquel ppm	26
300-500°F	28.0	Producto	
500-650°F	17.6	350°F + Ac. Comb.	
Gas oil pesado	28.5	% LV en FF	94.4
Pitch	16.0	Gravedad, °API	24.7
Consumo de H ₂ ft ³ /barril	1,150	% en peso de S	0.5
		Consumo de H ₂ Ft ³ /barril	725

G).- INSTALACIONES COMERCIALES:

UNIDAD	CAPACIDAD BPCD	
Lke Charles, La.	6,000	13 años en operación

Shauiba, Kuwait

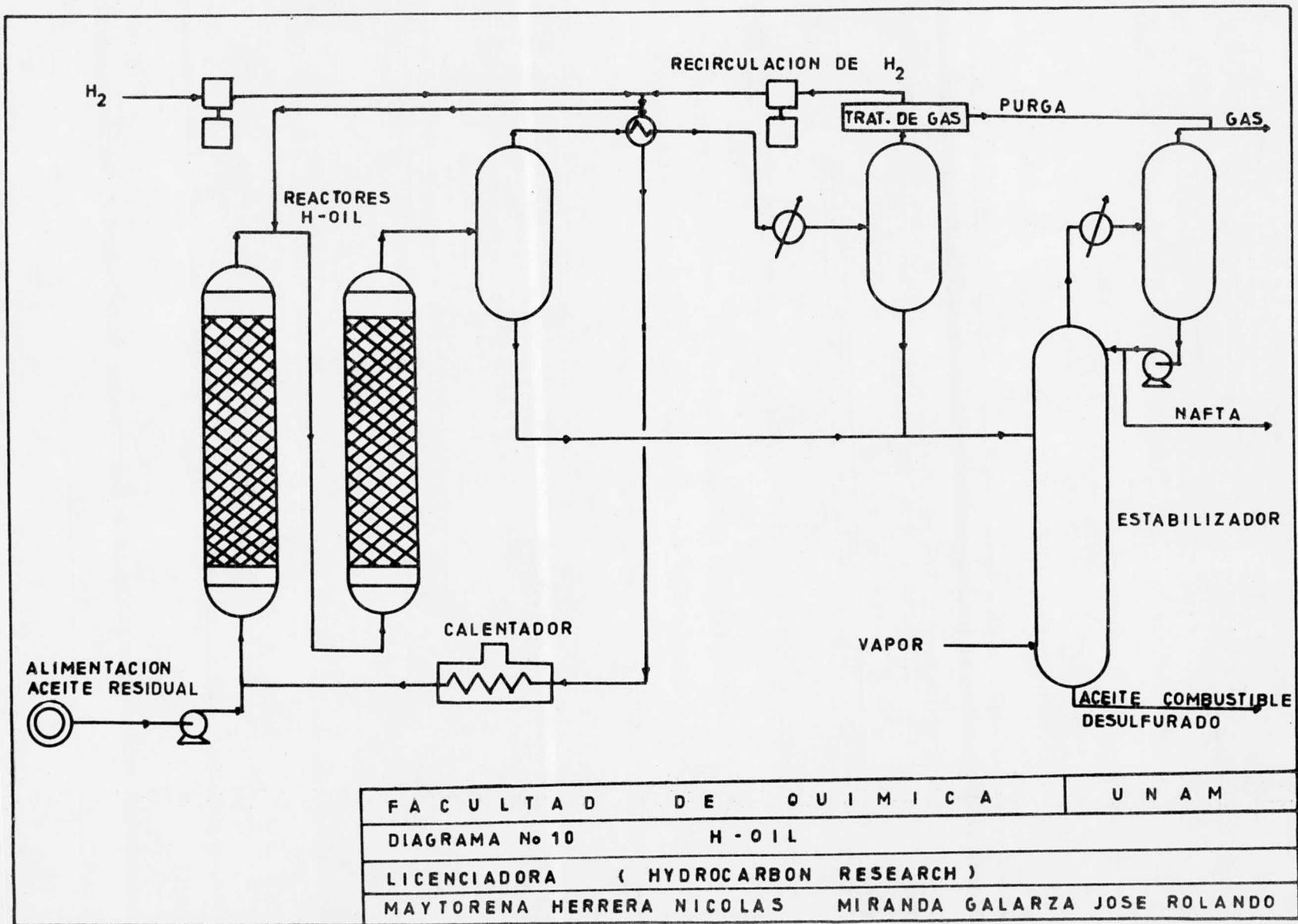
28,800

8 años en operación

Salamanca, México

18,500

3 años en operación



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 10	H-OIL
LICENCIADORA (HYDROCARBON RESEARCH)	
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

11. - DISTILLATE HYDRODESULFURIZATION (I.F.P.)

A). - APLICACION: éste proceso es muy versátil y es usado para mejorar cualidades de destilados (unos de S.R. u otros de descarbonizado, VIS BREAKER, FCC) variando de gasolina ligera hasta gas oil pesado de vacío por eliminación de azufre, nitrógeno, contaminante metálicos, etc. El proceso hidrogena hidrocarburos olefínicos y mejora el color, olor y estabilidad de esas fracciones del petróleo.

El rango del catalizador también incluye la hidrogenación de aromáticos para mejorar el punto de humo e índice de cetano.

B). - ALIMENTACION: destilados variando desde gasolina ligera hasta gas oil pesado de vacío. La carga puede ser reducida a fracciones como nafta, querosina, gas oil, o amplias fracciones como el total atmosférico (C A 700°F).

C). - PRODUCTOS: los productos típicos son gasolina ligera dulce, gas para reforma catódica ya purificada y saturada, querosina desulfurada, aceite diesel de alta calidad y aceite combustible ligero.

D). - DESCRIPCION: la carga de alimentación es precalentada en presencia de hidrógeno hasta un rango de temperatura de 650-750°F. La mezcla entonces pasa a través de un reactor de lecho fijo y -

después de enfriada es mandada hasta un separador de alta presión donde el gas rico en hidrógeno es separado y recirculado al reactor o usado en otras operaciones. Después de esta separación la corriente del producto es estabilizada en una columna agotadora donde los ligeros finales y el sulfuro de hidrógeno residual son eliminados.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: en estos procesos el rango de la temperatura es de 600-800°F y el de la presión es de 200-1 000 psig.

PRESION PARCIAL

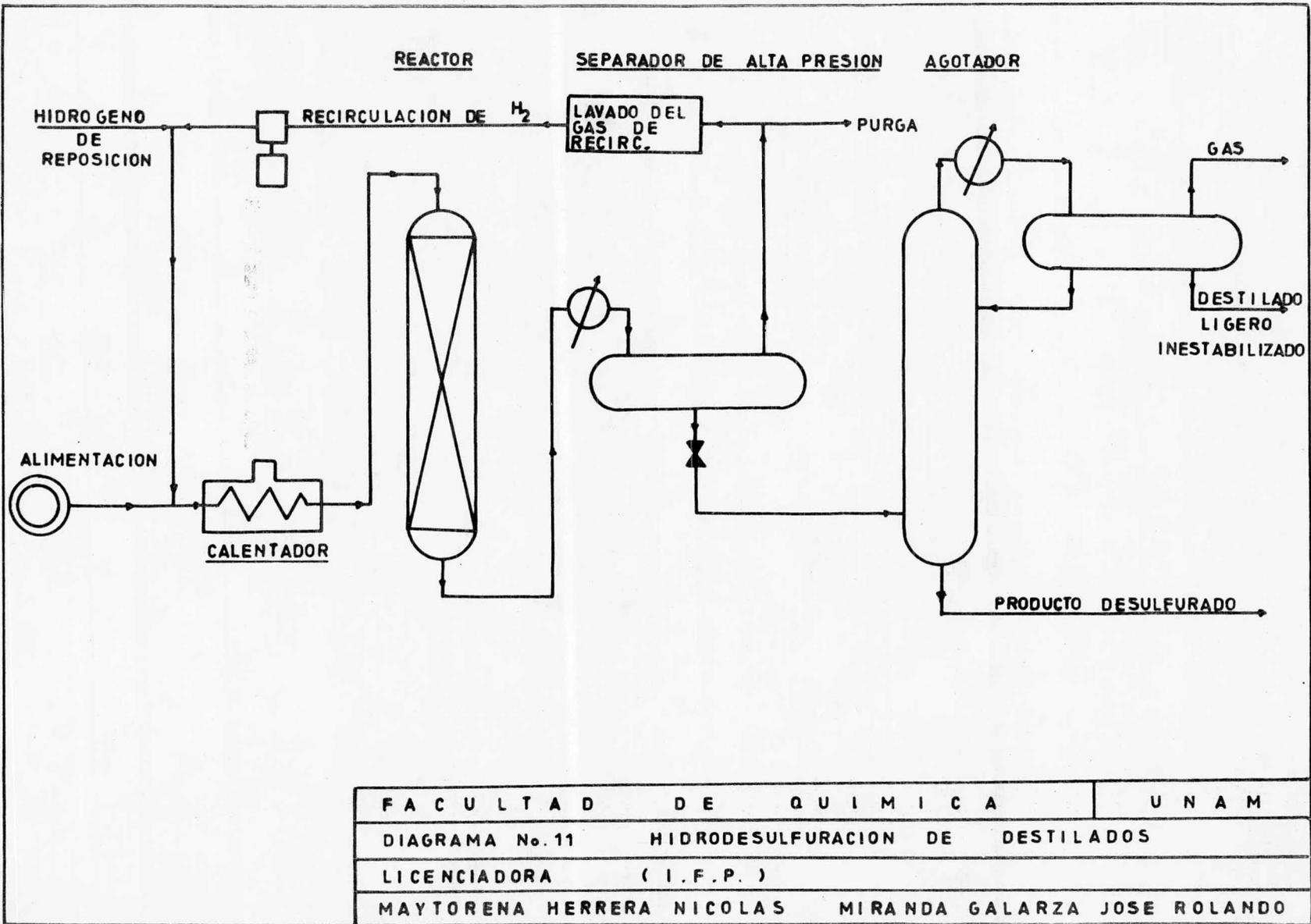
OPERACION	CAT.	HIDROGENO,	Kg/cm ²	LHSV	
HIDRO DESULFURACION	Co-Mo	5-8	para naftas	5-8	para naftas
		8-12	para querosinas	4-6	para querosinas
		10-20	para G.O. = ligero	4-6	para G.O. <u>li</u> gero
		25-40	para VGO	1-3	para VGO
HIDROTRATA- MIENTO PARA AZUFRE Y NI- TROGENO	NiMo	20-30	para naftas	2-3	para naftas
		20-30	para G.O.	1.5-2.5	para G.O
QUEROSINA MEJORAMIENTO DEL PUNTO DE HUMO	ME+NiW	20-30	para mejora- miento <u>li</u> gero	1-3	para mejora- miento ligero
		30-40	para mejora- miento - grande	1-1.5	para mejora- miento grande

HIDRODESULFU- RACION DE CAR- GAS INSATURADAS	NiMO NiW	20-30	para naftas y G.O.	2-3	para naftas
--	-------------	-------	-----------------------	-----	-------------

F). - RENDIMIENTOS:

CARTA DE ALIMENTACION	QUEROSINA	GAS OIL
	+ GAS OIL	DESCARBONI ZADO
DE NATURALEZA	CORRIDA DIRECTA	COKER 73%
Rango de temperatura °F	320-680	374-680
Gravedad específica	0.82	0.85
% en peso de contenido de azufre	1.0	0.9

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: la capacidad total de las unidades de operación y en construcción es de un millón de barriles por corrida diaria. Un total de 87 unidades han sido licenciadas.



12. - FUEL HYDRODESULFURIZATION (I.F.P.)

- A). - APLICACION: para mejorar cargas pesadas p r eliminación de - azufre, nitrógeno y contaminantes metálicos.
- B). - ALIMENTACION: residuo atmosférico, residuo de vacío desasfal - tado, aceite crudo y gas oil de vacío.
- C). - PRODUCTOS: la desulfuración puede llegar hasta el 85%. Esto - tiene la ventaja de producir aceite combustible pesado respetando las nuevas reglas de contaminación ambiental.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es precalentada y mezclada con - hidrógeno de reposición, la cual sufre un cambio de calor con el efluente del reactor, después es adicionada parte de la recircula - ción de gas para ser calentada a la temperatura de reacción y pa - sando a través del reactor de lecho fijo. El resto de la recircu - lación de gas es usada para controlar los ascensos de temperatu - ras en el reactor ocasionados por las reacciones exotérmicas. El efluente del reactor pasa a ser enfriado y enviado a un sistema de separadores. El gas rico en hidrógeno es recirculado y el líquido del separador es llevado a un agotador donde el sulfuro de hidró - geno es eliminado.
- Diferentes esquemas del proceso han sido optimizados para bajar el contenido de azufre en los diferentes productos.

E). - CONDICIONES DE OPERACION: éstas varían de acuerdo a la carga alimentada y lugar de origen.

	VGO	DAO	TC
ORIGEN DEL CRUDO	GASH SARAN ARABIAN Lt.		KUWAIT
Fracción, °C	320-565	550+ Resid. Vac.	350+
% en peso de azufre	1.9	3.55	4.06
% de desulfuración	90	92	88
Presión parcial de H ₂ Kg/cm ²	35-40	60-80	100-110

F). - RENDIMIENTOS: típicos para residuos atmosféricos Kuwait.

H S + NH	3.85 % en peso en la alimentación
GAS (C -C)	0.55% en peso en la alimentación
C ₅ -400° F	3.0 % en peso en la alimentación
400° F +	93.8 % en peso en la alimentación
	(=99.50% en volúmen en la alimentación)

Residuo	400° F +
Gravedad	24.8 ° API
Azufre	0.50% en peso
Punto de evaporación	300° F
Metales	17 ppm

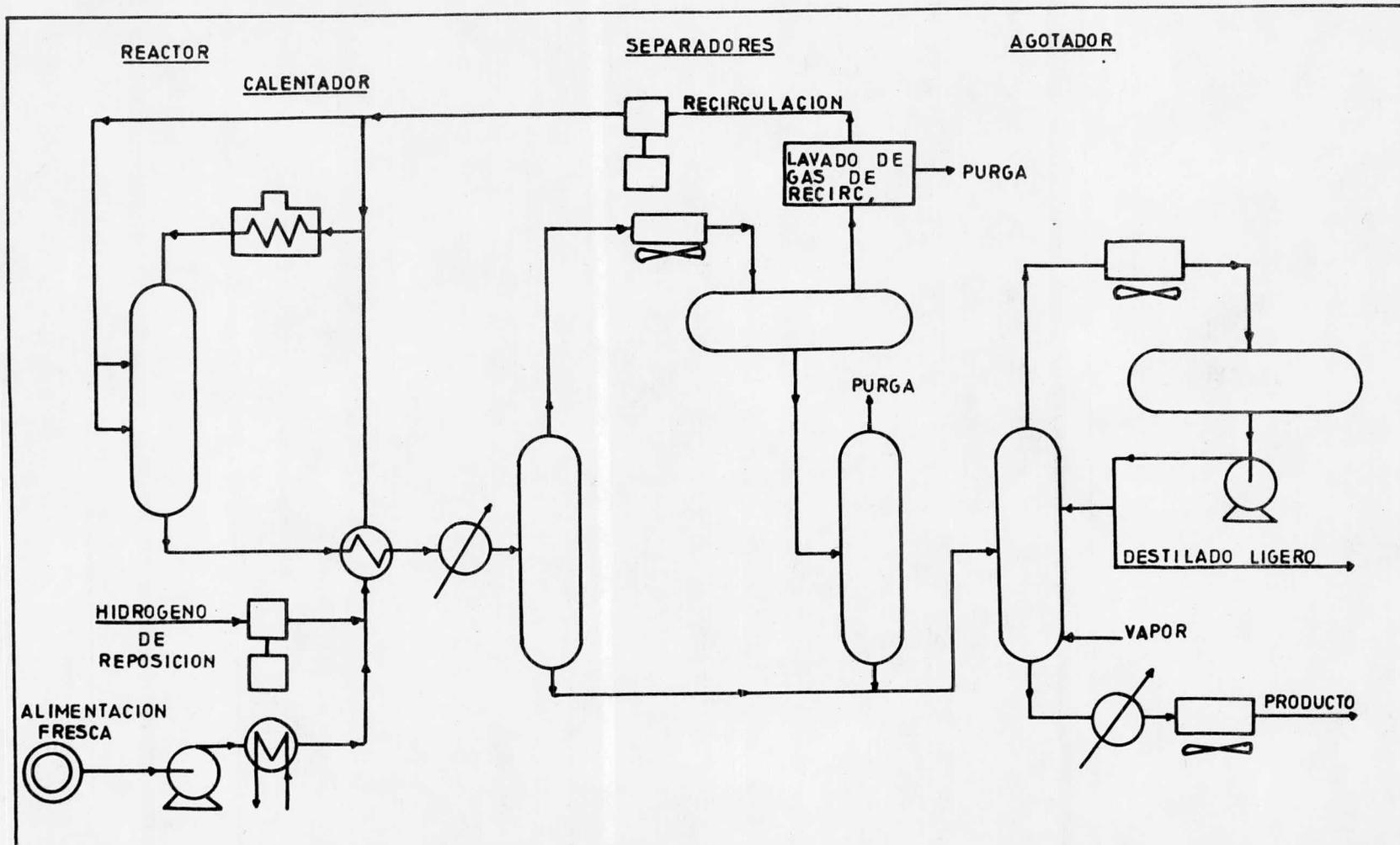
Viscosidad a 210°F

80 SSU

Asfaltenos

0.6% en peso

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: un gran número de unidades comerciales están operando.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No. 12	HIDRODESULFURACION DE COMBUSTIBLES
LICENCIADORA	(I. F. P.)
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

13. - HYDRODESULFURIZATION (M.W. KELLOGG)

- A). - APLICACION: se emplea en la eliminación de azufre, nitrógeno, oxígeno y compuestos metálicos de nafta cruda y destilada. -- Cuando cargas desintegradas o degradadas son procesadas, son procesadas, son eliminados compuestos insaturados y así se restaura el color y la estabilidad.
- B). - ALIMENTACION: naftas vírgenes y desintegradas, querosinas, diesel y aceites de hornos.
- C). - PRODUCTOS: alimentación de naftas purificadas y saturadas para unidades de reforma catalítica, querosina desulfurada, estable y de bajo calor, diesel y aceite de horno de alta calidad y -- cargas mejoradas para desintegración catalítica.
- D). - DESCRIPCION: éste proceso es de hidrogenación catalítica moderada. La carga entrante recibe precalentamiento en cambiadores de calor con el producto de fondo del agotador y el efluente total del reactor. Después entra al horno donde es calentada hasta cerca de la temperatura de reacción. La alimentación del gas rica en hidrógeno, es comprimida hasta la presión succión del compresor de recirculación del gas y combinado con la corriente de alimentación a la entrada del reactor. El efluente del reactor sufre dos cambios de calor, uno con la alimentación y

otro con una corriente externa para enfriamiento adicional. Después es enviado hasta un separador de alta presión donde se elimina una pequeña cantidad de gas por la purga el cual es usado como recirculación hasta el reactor. El líquido de el separador es enviado al agotador donde gases y ligeros finales son eliminados. El líquido es estabilizado.

E). - CONDICIONES DE OPERACION: dependen sobre las características de la carga y el grado de mejoramiento deseado.

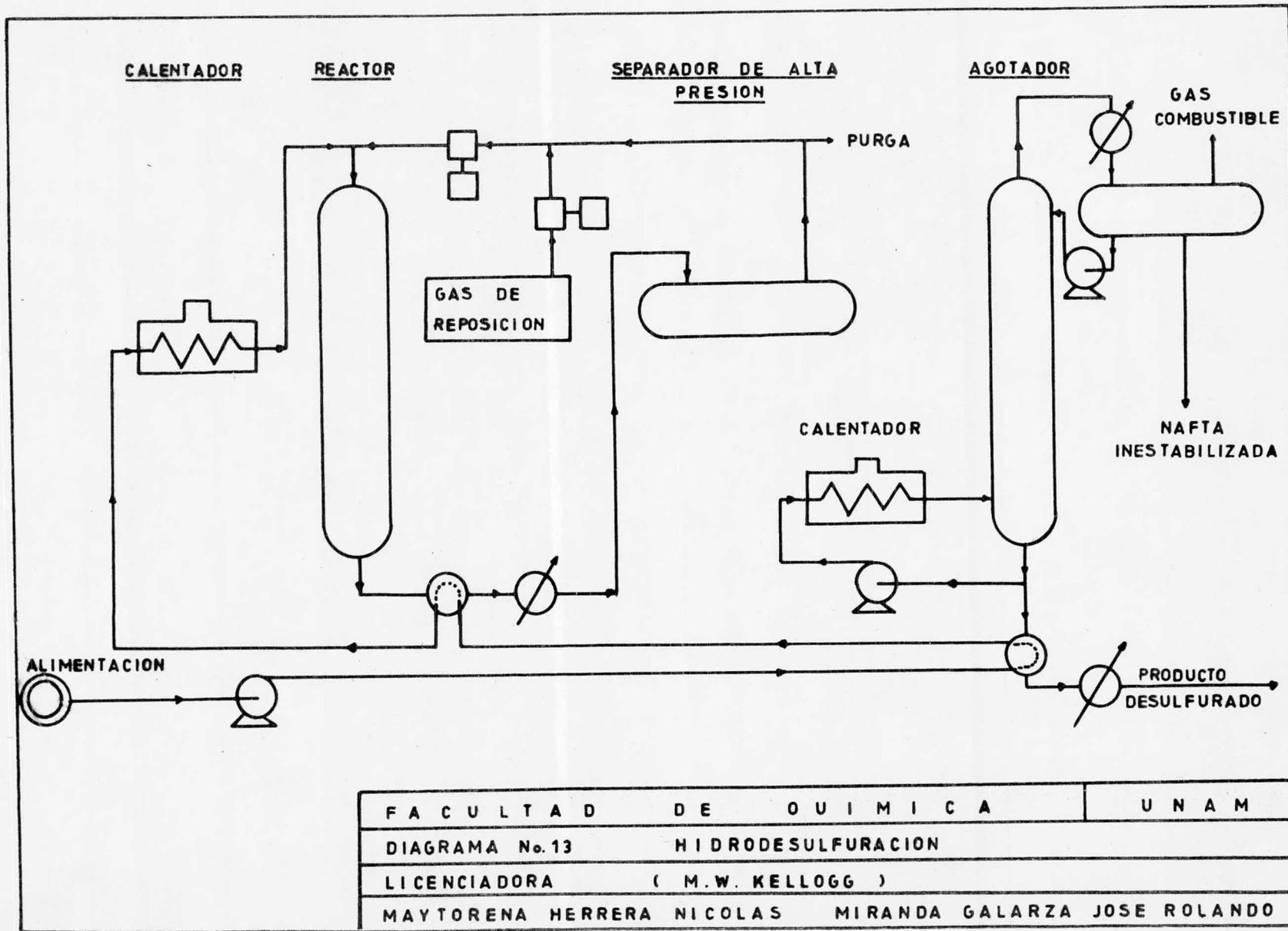
La temperatura del reactor varía desde 650-800°F, la presión de 350-1 000 psig y la velocidad de la recirculación del gas varía desde 400-3 000 Ft³ st/ barril de carga.

F). - RENDIMIENTOS: los rendimientos varían según el tipo de carga alimentada.

	GAS OIL, CORRI DA-DIRECTA		CARGA DE CI CLO CAT. LIG.	
	ALIMEN.	PROD.	ALIMEN.	PROD.
Gravedad, °API	39.3	40.0	26.6	28.0
Destilación ASTM, °F				
IBP	340	370	420	430
EP	600	600	650	650
% en peso de azufre	0.70	0.05	0.80	0.10
% en peso de desulfuración	-. -	93.0	-. -	87.5
% Vol. en alimentación de				

aceite combustible	--	96.8	--	98.0
% Vol. en alimentación de gasolina inestabilizado	--	3.7	--	3.0

G).- INSTALACIONES COMERCIALES: la capacidad total de las unidades en operación y otras en construcción es de 570 000 barriles - por corrida diaria.



FACULTAD	DE	QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No. 13	HIDRODESULFURACION		
LICENCIADORA	(M.W. KELLOGG)		
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO		

14. - HYDRODESULFURIZATION, RESIDUAL OIL (SHELL)

- A).- APLICACION: para mejorar la calidad del aceite residual por -
eliminación de azufre, metales y asfaltenos y por reducción de
viscosidad. Varias propiedades del catalizador son aplicadas -
para un proceso adecuado para un amplio rango de cargas de di-
ferente origen y composición.
- B).- ALIMENTACION: aceite residual y cargas de diferente origen y
composición, con alto contenido de azufre, metales y asfaltenos.
- C).- PRODUCTOS: son desulfurados, desmetalizados y desasfaltados.
- D).- DESCRIPCION: la alimentación es suministrada a la unidad via
un filtro automático de retrolavado y es combinada con gas rico
en hidrógeno de reposición y de recirculación. La alimentación
combinada es calentada hasta la temperatura de reacción des--
pués pasa a través de reactor en flujo de goteo. Los productos
del reactor son enfriados y separados en un sistema de cuatro
separadores, transformando un producto desulfurado en un frac-
cionador. El gas es tratado para eliminar el sulfuro de hidró-
geno y después recirculado al proceso. Un reactor de tarimas
al cual el catalizador nuevo puede ser adicionado y el cataliza-
dor agotado puede ser retirado durante la operación normal, es
opcionalmente aprovechable para suministrar flexibilidad extra

para satisfacer un amplio rango de los requisitos del proceso.

El uso de un reactor (Bunker) en contracorriente de el reactor (es) de desulfuración es particularmente benéfico para el procesamiento de carga con contenido de metal (cerca de 100 ppm en peso). Un catalizador hecho especialmente con una actividad alta de desmetalización y una capacidad alta de almacenaje de metal, es aplicado en muchos casos para proteger la corriente ascendente de desulfuración de catalizador contra el envenenamiento de metal.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: varían de acuerdo a la carga y se llevan a cabo a presiones y temperaturas moderadas.

F).- RENDIMIENTOS: se presenta para el caso de residuo de Middle East.

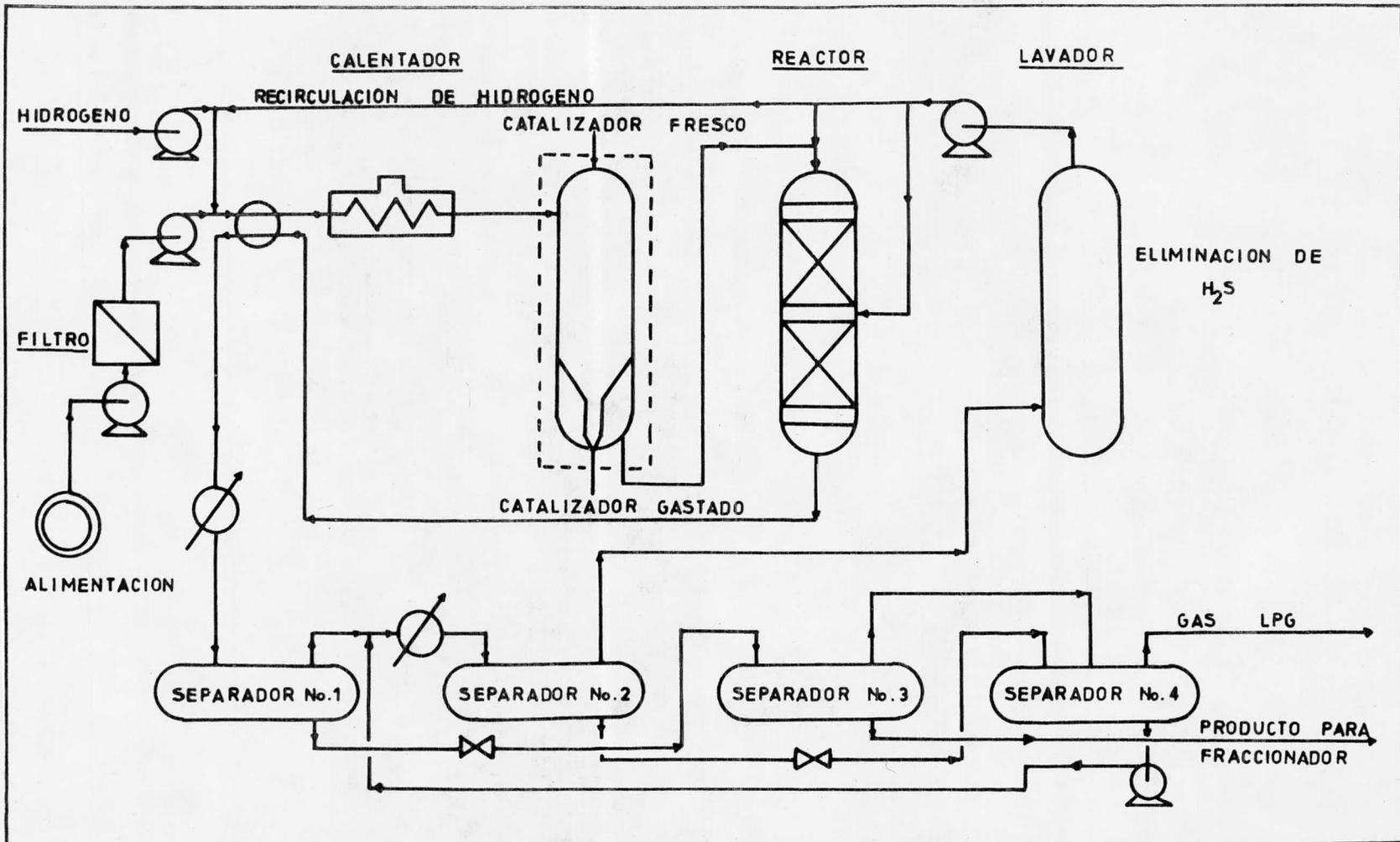
PROPIEDADES:	ALIMENTACION	PRODUCTO
	(350°C)	(165°C)
Gravedad específica, d 15/4°C	0.967	0.917
Viscosidad, 50 C ⁰ sC	580	61
% en peso de azufre	4.18	0.50
Venadio, ppm en peso	50	12
% en peso de C ₇ asfaltenos	2.5	1.2

DESCOMPOSICION DE PRODUCTOS, % EN PESO SOBRE LA ALIMENTACION:

H ₂ S	3.9
C ₁ -C	0.9
C 5-165°C	1.0
165 °C+	95.4

Consumo de H químico: 1.2% en peso sobre la alimentación.

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: dos unidades operando en 1976: una en demostración con capacidad de 3000 barriles por corrida diaria y otra comercial con capacidad de 47 000 barriles por corrida diaria.



FACULTAD DE QUIMICA		UNAM
DIAGRAMA No. 14	HIDRODESULFURACION DE ACEITE RESIDUAL	
LICENCIADORA	(SHELL)	
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA	JOSE ROLANDO

15. - HYDRODESULFURIZATION, TRICKLE FLOW (SHELL)

- A). - APLICACION: para mejorar la calidad de fracciones del petróleo variando desde querosina a gas oil pesado (de corrida directa y - desintegrada catalíticamente), también como destilado de vacío - flasheado por eliminación de azufre y por la hidrogenación de compuestos insaturados.
- B). - ALIMENTACION: destilados variando desde gasolina ligera hasta gas oil pesado de vacío y aceites desasfaltados.
- C). - PRODUCTOS: desulfuración de 85-90%, se mejora el color y la estabilidad del producto.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es combinada con gas rico en hidrógeno de reposición y de la recirculación, es precalentada en un -- cambiador de calor en contra del efluente del reactor y después - calentada hasta la temperatura de reacción y pasa en flujo de gota a través de un reactor adiabático de lecho fijo. El efluente del -- reactor es enfriado con la alimentación y con agua, y después pasa a un separador de alta presión a una temperatura de 100-120°F (para gas oil extrapesado de 300-350°F). El producto líquido es - enviado a un separador de baja presión, donde se eliminan gases - disueltos y sulfuro de hidrógeno, después el líquido es enviado a un agotador donde se elimina el resto del sulfuro de hidrógeno, que -

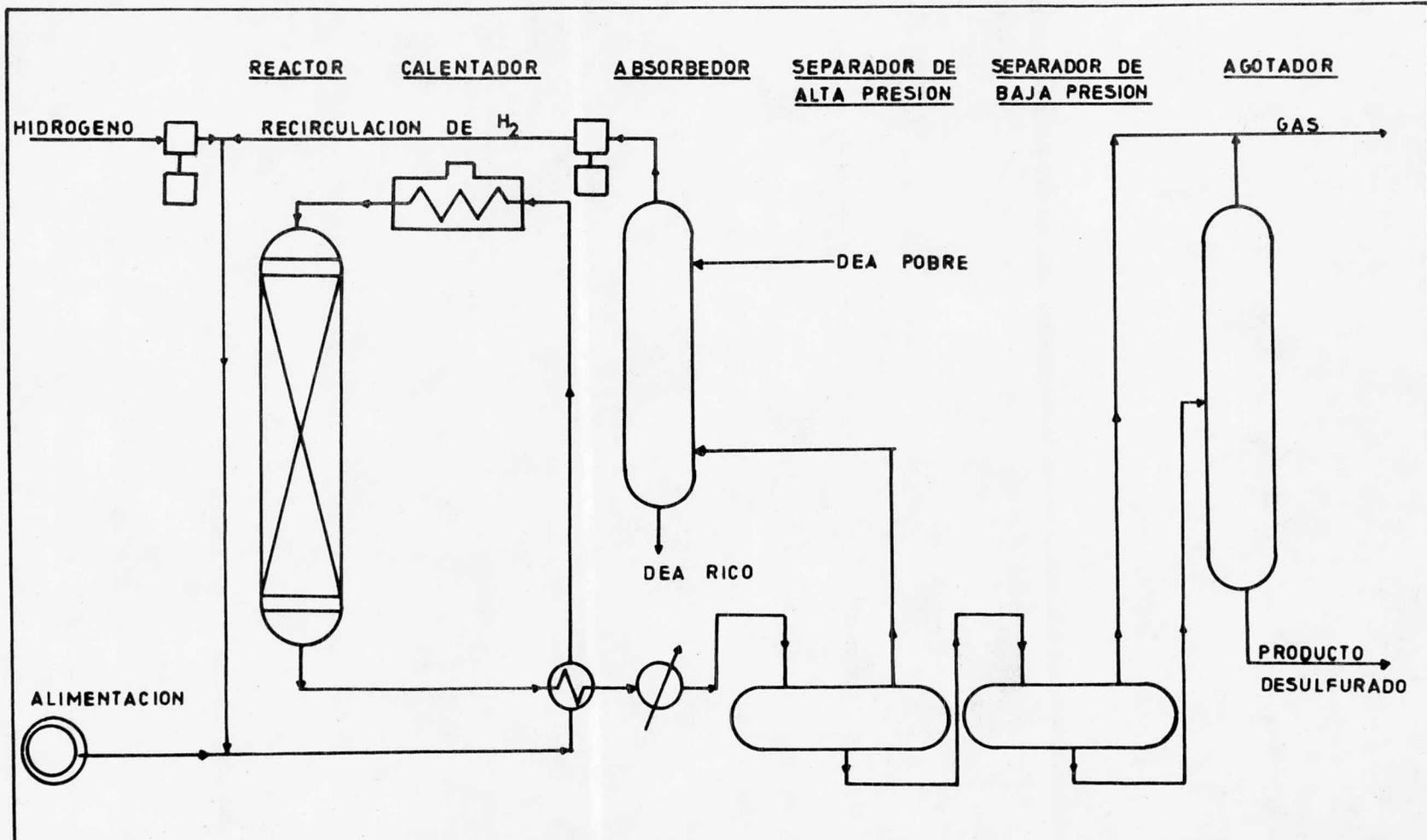
quedando así el producto desulfurado. El gas del separador de alta presión es recirculado después de haber sido lavado con dietano lamina. Parte de la recirculación de gas es enviada al reactor para controlar los incrementos de temperatura ocasionados por las reacciones exotérmicas de hidrodeshulfuración.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: las usuales en estos procesos son: el rango de temperatura de 630-750°F, el de la presión es de -- 600-1 200 psig, la velocidad espacial es de 1-3.5 Vol. por hora por Vol. y la velocidad del gas es de 750-1 500 Ft³ /barril.

F).- RENDIMIENTOS: resultados típicos de hidrodeshulfuración de gas - oil de desintegración térmica (fracción de 380-650°F) son como siguen:

	CARGA	PRODUCTO
Gravedad específica 20°/4°C	0.8469	0.8326
% en peso de cont. de azufre	1.33	0.16
Número de bromo, g/100g	23	1
Valor de anhídrido maléico, mg/g	5.2	-
Punto de rocío, °C	-13	-16
Punto de niebla, °C	-9	-9
% de desulfuración		88.0
Consumo de H químico Ft / barril		315

G).- INSTALACIONES COMERCIALES: 90 unidades operando a fines de 1975 con una capacidad total de 1 400 000, barriles por corrida dia ria.



FACULTAD	DE	QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No.15	HIDRODESULFURACION EN FLUJO DE GOTEO		
LICENCIADORA	(SHELL)		
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA	JOSE ROLANDO	

16. - HYDRODESULFURIZATION, VAPOR PHASE (SHELL)

- A). - APLICACION: para mejorar la calidad de fracciones ligeras del petróleo por la eliminación de compuestos como azufre y nitrógeno.
- B). - ALIMENTACION: fracción de nafta (hasta 400°F) o una fracción de nafta más querosina (hasta 480°F), uno estabilizado y otro no estabilizado, los cuales pueden incluir una cierta proporción de material desintegrado.
- C). - PRODUCTOS: un producto dulce, produciendo una nafta estabilizada con un contenido de azufre inferior a 5 ppm, apropiada para uso como carga de reforma catalítica, y una fracción de querosina con un contenido de azufre inferior a 100 ppm en peso.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es mezclada con gas rico en hidrógeno, precalentada con el efluente del reactor y pasada a través de un calentador para tener una temperatura máxima de 715°F. La mezcla pasa a fase vapor a través de un reactor adiabático de donde el efluente es llevado a un cambiador de calor en contra de la alimentación, después enfriado con agua hasta 100-120°F, y entonces flasheado en un separador de alta presión. El gas separado es tratado para eliminar el sulfuro de hidrógeno y después recirculado. El líquido separado es flasheado en un separador de baja presión para eliminar gases disueltos y entonces tratado para eliminar al

sulfuro de hidrógeno. El catalizador usado es de alta actividad y regenerable.

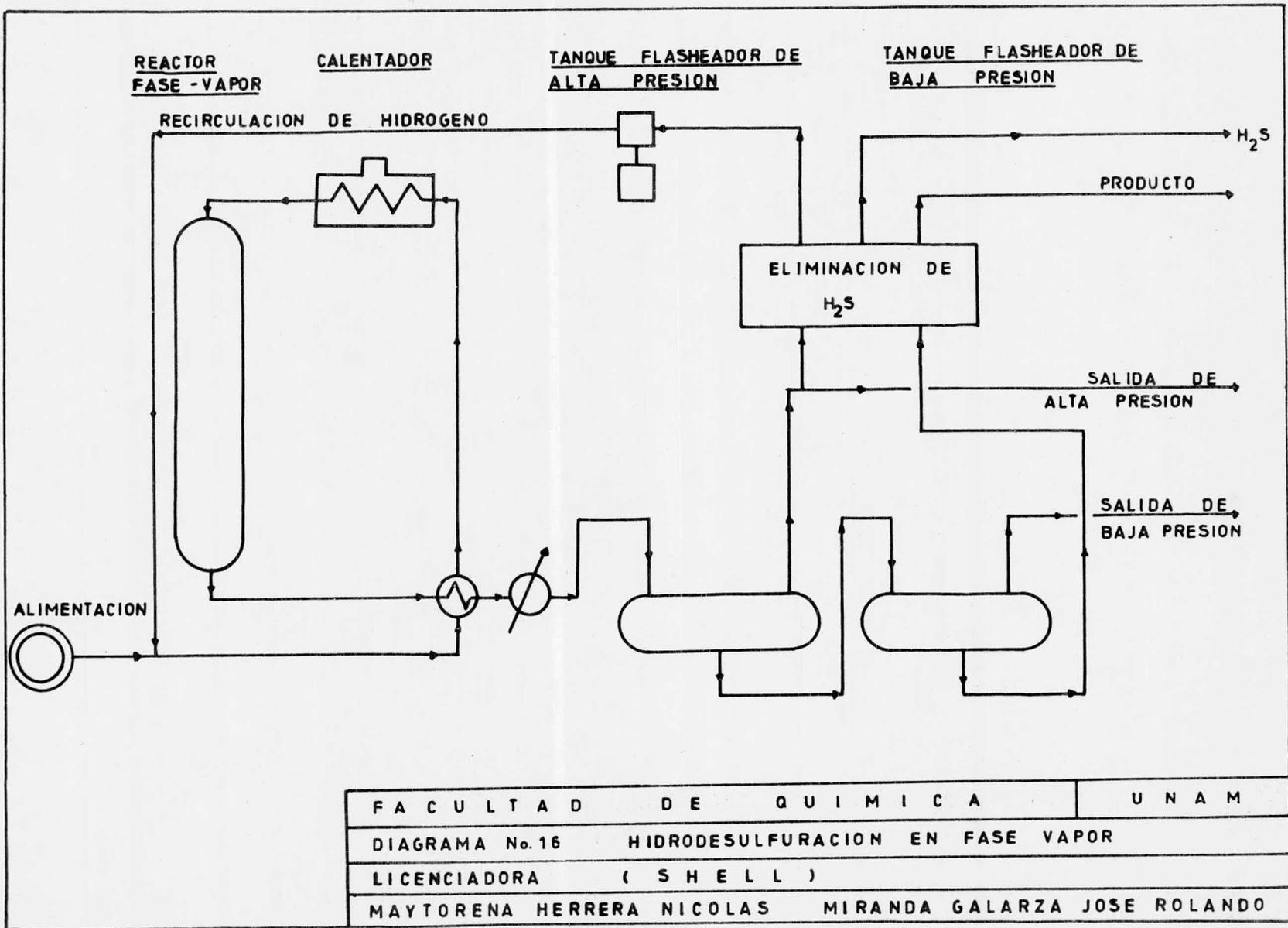
E).- **CONDICIONES DE OPERACION:** las típicas en estos procesos son; el rango de la temperatura es de 600-715°F, el de la presión es de 300-600 psig, la velocidad espacial es de 5-8 Vol./Hr./Vol., y la velocidad del gas es de 400-800 Ft³/ barril. Para cargas con alto contenido de nitrógeno se aplican condiciones más severas.

F).- **RENDIMIENTOS:** resultados típicos de hidrosulfuración de nafta desintegrada catalítica de Los Angeles Basin, con un consumo de hidrógeno de 500 Ft³/ barril.

Rendimientos y propiedades de la alimentación:

	ALIMENTACION	PRODUCTO
% en Vol. de líquido producido	100	102
% en Vol. del azufre total	0.28	0.003
% en peso de sulfuro de mercaptano	-. --	-. -
Número de bromo, g/100g	72	9
% en peso de aromáticos	33	33

G).- **INSTALACIONES COMERCIALES:** 68 unidades están en operación - con una capacidad total de 1 400 000 barriles por corrida diaria.



17. - HYDRODESULFURIZATION (SINCLAIR)

- A). - APLICACION: preparación para cargas de reforma catalítica, estabilización de aceite de caldera y usos relacionados.
- B). - ALIMENTACION: nafta de corrida directa, aceite de caldera, aceite lubricante, y aceite de ciclo fluído.
- C). - PRODUCTOS: desulfurados hasta 90%.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación pasa a través de un absorbedor para quitarle gases disueltos, después es mezclada con el gas rico en hidrógeno, precalentada con el efluente del reactor, después pasa por un calentador para alcanzar la temperatura de reacción y entonces introducidos en el reactor que usa un catalizador altamente selectivo, de alta actividad y fácilmente regenerable. El efluente del reactor es enfriado con alimentación y con agua, después es flasheado en un separador, en el cual el gas rico en hidrógeno es recirculado al proceso. El líquido del separador es llevado a un agotador donde el sulfuro de hidrógeno es eliminado, obteniéndose así el producto desulfurado.
- E). - CONDICIONES DE OPERACION:

Temperatura, °F	580° - 780°
Presión, psig	200 - 800

Velocidad espacial, Vol. /Hrs./Vol.	2	-	10
Recirculación de H ₂ Ft ³ st/ barril	500	-	5000

F).- RENDIMIENTOS: los típicos son para estos procesos como se presentan:

	NAFTA DE CORRIDA DIRECTA	ACEITE DE CALDERA VIRGEN	ACEITE DE CICLO FLUI DO
--	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------

CARGA DE ALIMENTACION

CONDICIONES DE OPERACION

Temperatura, °F	700	700	680
Presión, psig	250	500	500
Peso por cada veloc. esp.	6	4	2
Recirc. de H ₂ Ft ³ st/barril	800	1 000	3 500
Consumo de H ₂ Ft ³ st/barril	10	110	210

ALIMENTACION

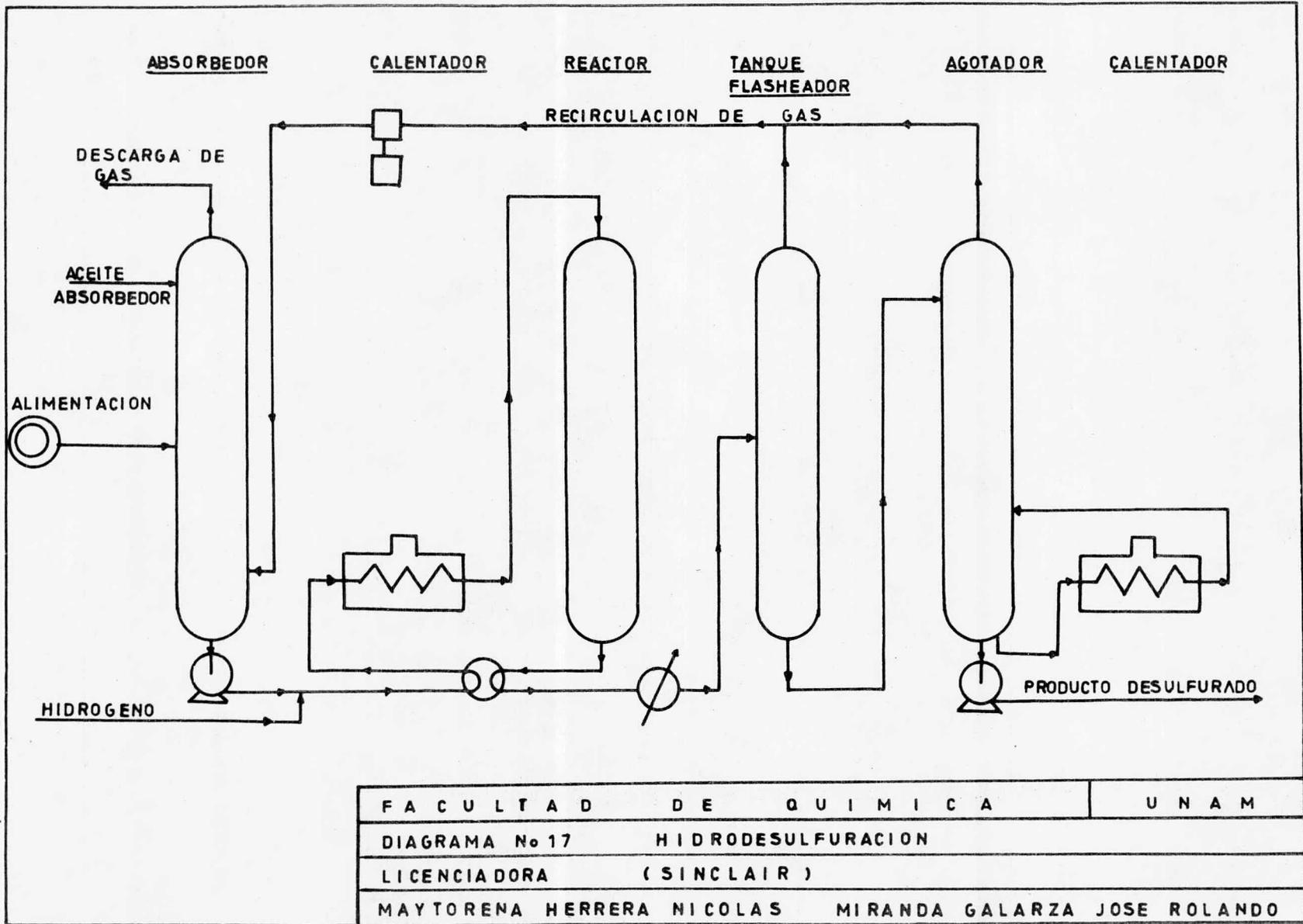
Gravedad, °API	55	37.4	25.9
% en peso de azufre	0.060	0.80	1.80
Número de bromo	1.2	7.0	24.0
ppm de nitrógeno	1.0	15.0	30
ppb de arsénico	10	----	---



PRODUCTO

Gravedad, °API	55.3	38.8	29.2
% en azufre	0.003	0.05	0.08
Número de bromo	0.2	1.0	8.0
ppm de nitrógeno	0	7	15
ppb de arsénico	4	-----	-----

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: tienen varias en operación con -
una capacidad de 123 000 barriles por corrida diaria.



18. - RESID HYDROPROCESSING (ST. OIL Co. Indiana)

- A). - APLICACION: desulfuración de residuos de alto contenido de azufre o para mejorar las alimentaciones de las unidades de desintegración catalítica.
- B). - ALIMENTACION: típicamente residuos atmosféricos y de vacío.
- C). - PRODUCTOS: combustibles de bajo azufre variando más arriba del 0.3% en peso de azufre dependiendo sobre la carga y necesidades de la refinería. Los combustibles son estables, de baja viscosidad y de bajo contenido de metal contaminante. Una operación alternativa es la conversión de residuo a gas oil de bajo contenido de azufre.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es precalentada en contra del efluente del separador de alta presión y después calentada hasta la temperatura de reacción habiendo sido mezclada con la recirculación de gas rico en hidrógeno. La desulfuración se lleva a cabo en un reactor de multilecho que usa un catalizador de alta actividad, tolera depósito de metales, bajo costo y alta efectividad; parte de la recirculación es suministrada al reactor para controlar la temperatura y ayudar a la actividad del catalizador. El efluente del reactor es llevado a un separador de alta presión de donde la corriente en fase vapor es condensada en un sistema de cambiadores

de calor y enviada al separador de baja temperatura. El gas rico en hidrógeno es lavado para la eliminación del sulfuro de hidrógeno y recirculado a el reactor. El líquido de éste separador es fraccionado para obtener residuo desulfurado, destilado, nafta e hidrocarburos ligeros. El proceso de lecho fijo para desulfuración directa o parcial conversión de residuo atmosférico o de vacío.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: varían de acuerdo a la alimentación y la presión se lleva a cabo al igual que la temperatura moderadamente durante la operación.

F).- RENDIMIENTOS:

CARGA (RESIDUO ATMOSFERICO)

K U W A I T S O U R W . T E X A S

°API	15.1		15.4
% en peso de azufre	4.02		3.65
Ni + V, ppm	69		41
Viscosidad, cps a 122°F	400		300
Punto de Rocío °F	55		80
% en Vol. 650°F	0		13.3

RENDIMIENTO
(PROMEDIO)

		660	700
Cons. de H ₂ Ft ³ /barril 560			
% en peso de C ₁ -C ₄	0.46	0.87	1.4
% en Vol. de C ₅ -360°F	1.4	1.9	3.0
% en Vol. de 360-650°F	8.7	11.7	26.8
% en Vol. de 650°F +	91.0	88.0	72.1
% en Vol. de Gas Oil	-. -	-. -	57.1
% en Vol. de Residuo	-. -	-. -	15

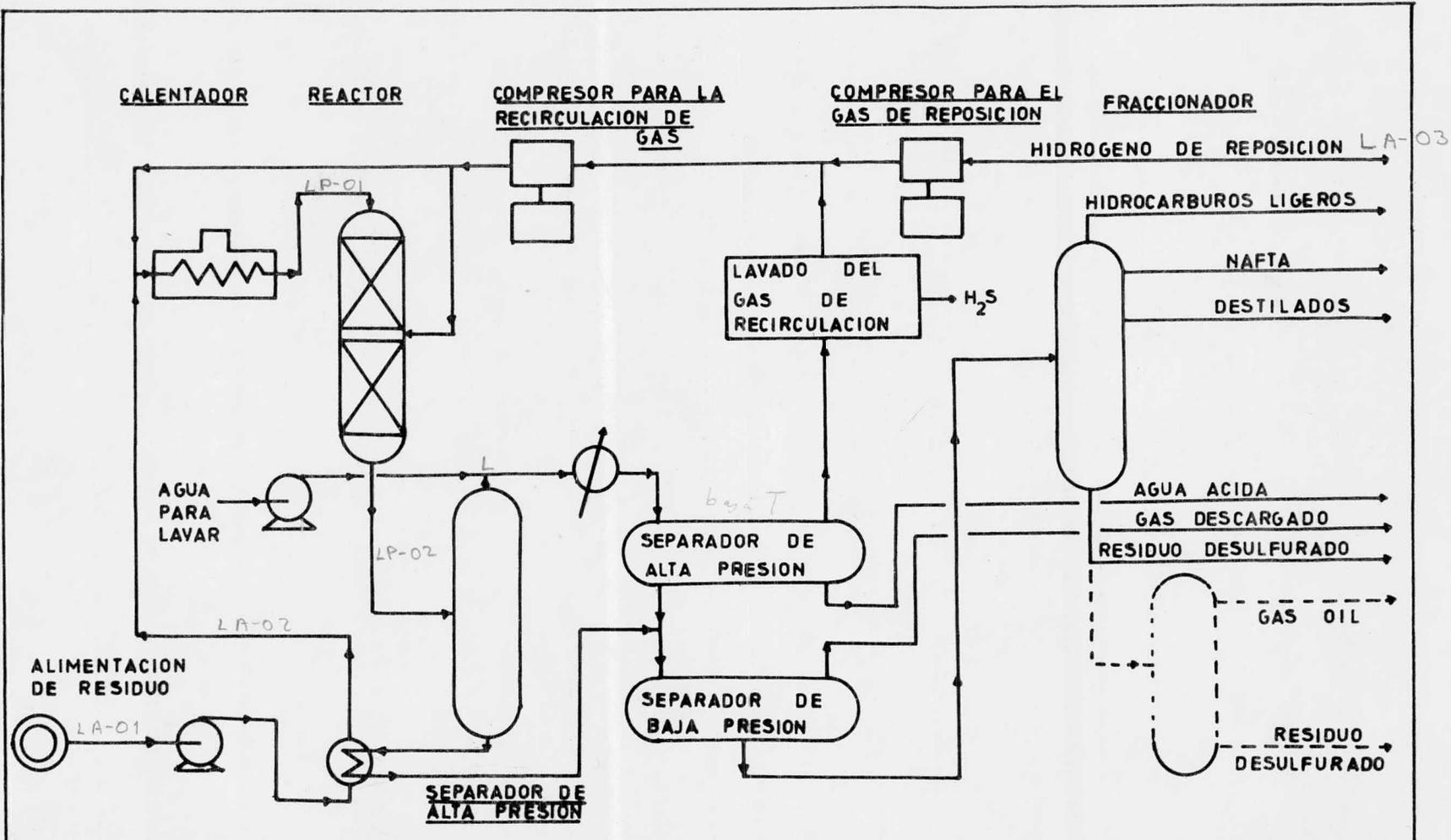
CUALIDADES DEL PRODUCTO
650°F

	GAS OIL DES. RESIDUAL			
% en peso de azufre	1.0	0.5	0.23	0.7
°API	19.9	21.4	24.8	9.8
Ni + V, ppm	16	9	0.1	31
Viscosidad, cps a 122°F	270	140	72	80
Punto de Rocío °F	25	25	100	155 ⁺⁺
% en peso de Ramscarbon	-----	-----	1.0	16

+ a 250°F

++ punto de ablandamiento.

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: varias en operación y otras en
diseño.



FACULTAD DE QUIMICA		UNAM
DIAGRAMA No 10 HIDROPROCESAMIENTO DE RESIDUO		
LICENCIADORA (STANDARD OIL Co.)		
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA	JOSE ROLANDO

19. - ULTRAFINING (STANDARD OIL Co. Indiana)

- A). - APLICACION: Para desulfurar, desnitrogenar y saturar olefinas - y en algunos casos aromáticos.
- B). - ALIMENTACION: cargas vírgenes y desintegradas incluyendo naf-
tas, fracciones de querosina y diesel, gas oil pesado incluyendo gas
oil de vacío, aceites de cantados y aceites lubricantes.
- C). - PRODUCTOS: aceites de bajo contenido de azufre, desulfurados has-
ta un 90%.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación es precalentada en contra del efluen-
te del reactor y en el horno de proceso hasta cerca de la temperatu-
ra de racción. Después de ésto la alimentación es mezclada con la
recirculación del gas rico en hidrógeno y el hidrógeno de reposición,
en seguida es introducida al reactor de lecho fijo. El efluente del -
reactor se enfría y se manda al separador donde la fase gaseosa es
tratada para eliminar el sulfuro de hidrógeno y después recircula-
da al reactor. El líquido del separador es agotado con vapor para
dar un aceite combustible de bajo contenido de azufre.
- Este proceso emplea un catalizador de cobalto-molibdeno, níquel-
molibdeno, sobrealumina ésto depende de las condiciones de ope-
ración de hidrogenación, pudiendo ser regenerados.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: éstas dependen del tipo de alimentación utilizada y del rango de desulfuración; teniendo los siguientes rangos:

La temperatura es de 450-800°F; la presión es de 100 -1 200 psig; la velocidad espacial es de 1 a 15 Vol./Hr./Vol., y la velocidad de adición de H₂ pies cúbicos por barril es de 50 a 2 000.

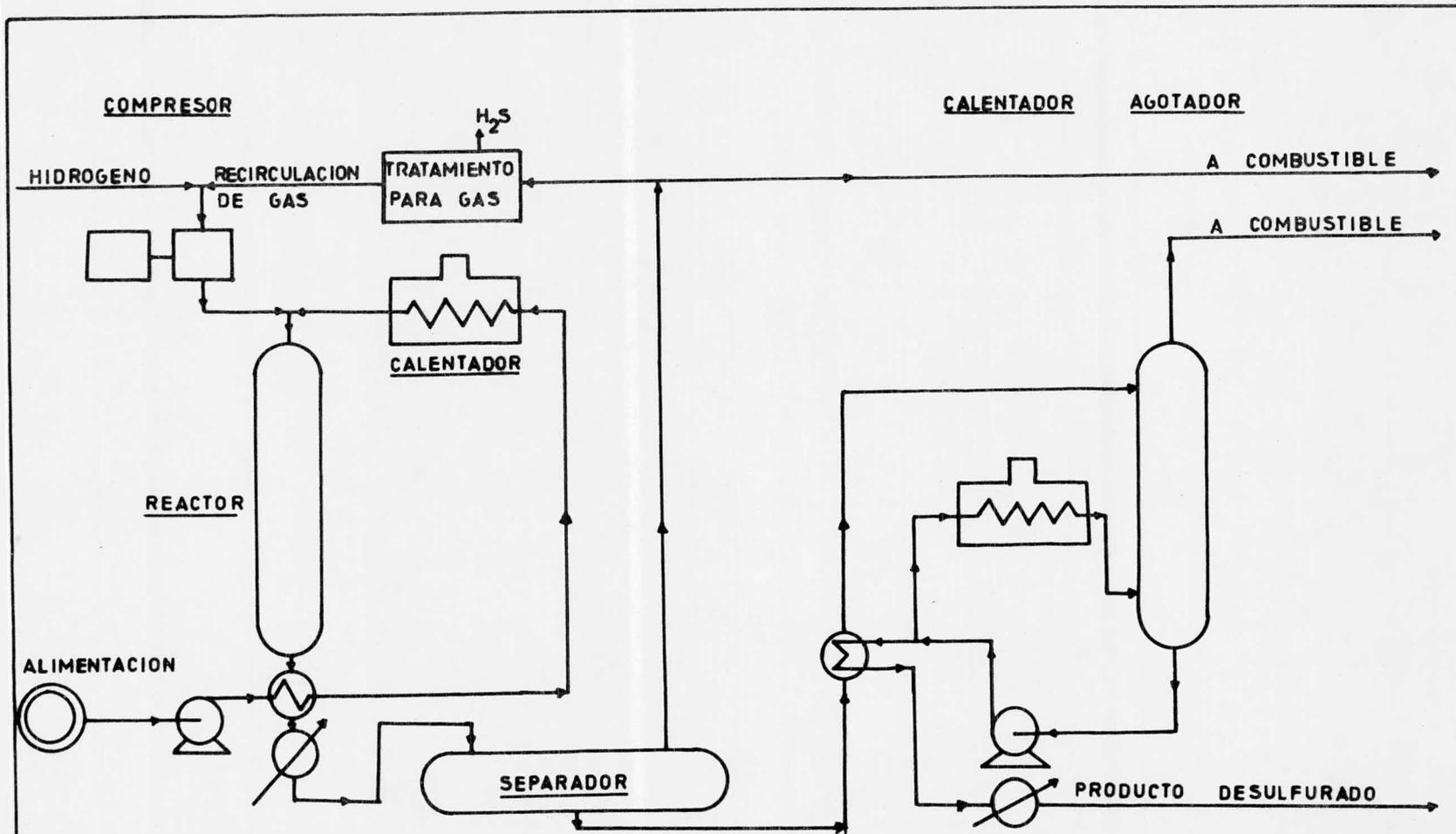
F).- RENDIMIENTOS: los rendimientos típicos para ultrafining de combustible diesel y aceite de cantado están dados en la siguiente tabla:

	COMBUSTIBLE DIESEL ALTO GRADO		ACEITE DE CANTADO DESULFURADO	
	Carga	Prod.	Carga	Producto
Gravedad, °API	31	33	2.5	8.5
DESTILACION ASTM, °F				
IBP	368	376	153+	143+
10%	426	426	351	341
50%	494	489	443	433
90%	560	565	513	503
Máximo	626	631	584	574
% en peso de azufre	1.10	0.11	2.8	0.5
% en peso de nitrógeno	-----	-----	0.084	0.07

RENDIMIENTO, % EN VOL. EN ALIMENTACION	-----	99.5	-----	102
Número de cetano	37	39	-----	-----
Viscosidad, SSU				
122°F	-----	-----	142	95
210°F	-----	-----	44.3	40.5

† ASTM D-1 160 A 10 MILIMETROS.

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: la capacidad para la unidad Ultra
fining, es de 550 000 barriles por corrida diaria.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 19	ULTRAFINING
LICENCIADORA	(STANDARD OIL Co.)
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

20. - UNICRACKING/HDS (UNION OIL CO.)

- A). - APLICACION: para hidrotratamiento de residuos atmosféricos y -- muchos residuos de vacío. El Unicracking/HDS es un proceso catalítico de lecho fijo diseñado para eliminación de altos porcentajes de azufre presentes en esas cargas, también mucho de nitrógeno y metales.
- B). - ALIMENTACION: la alimentación principalmente es de residuos atmosféricos y de vacío.
- C). - PRODUCTOS: los productos son aceites combustibles y residuales de bajo contenido de azufre.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación y el gas rico en hidrógeno son precalentados y mezclados e introducidos en una cámara protectora la cual contiene una cantidad de catalizador Unicracking/HDS. La cámara protectora elimina partículas de materiales y sales residuales contenidas en la alimentación. El efluente de la cámara protectora fluye a través del reactor principal donde se pone en contacto con la mayor porción del catalizador. El catalizador Unicracking/HDS, está diseñado para suministrar una larga vida en un ciclo único operando a una mínima presión. El consumo de hidrógeno es reducido al mínimo relativamente a la baja presión de operación, debido a la mínima hidrodésintegración y saturación de aromáti-

cos. El producto del reactor es enfriado donde la corriente gaseosa es separada y procesada para eliminar el sulfuro de hidrógeno y combinada con gas de reposición y regresada a la cámara protectora y reactor. La corriente líquida es agotada de gases y estabilizada.

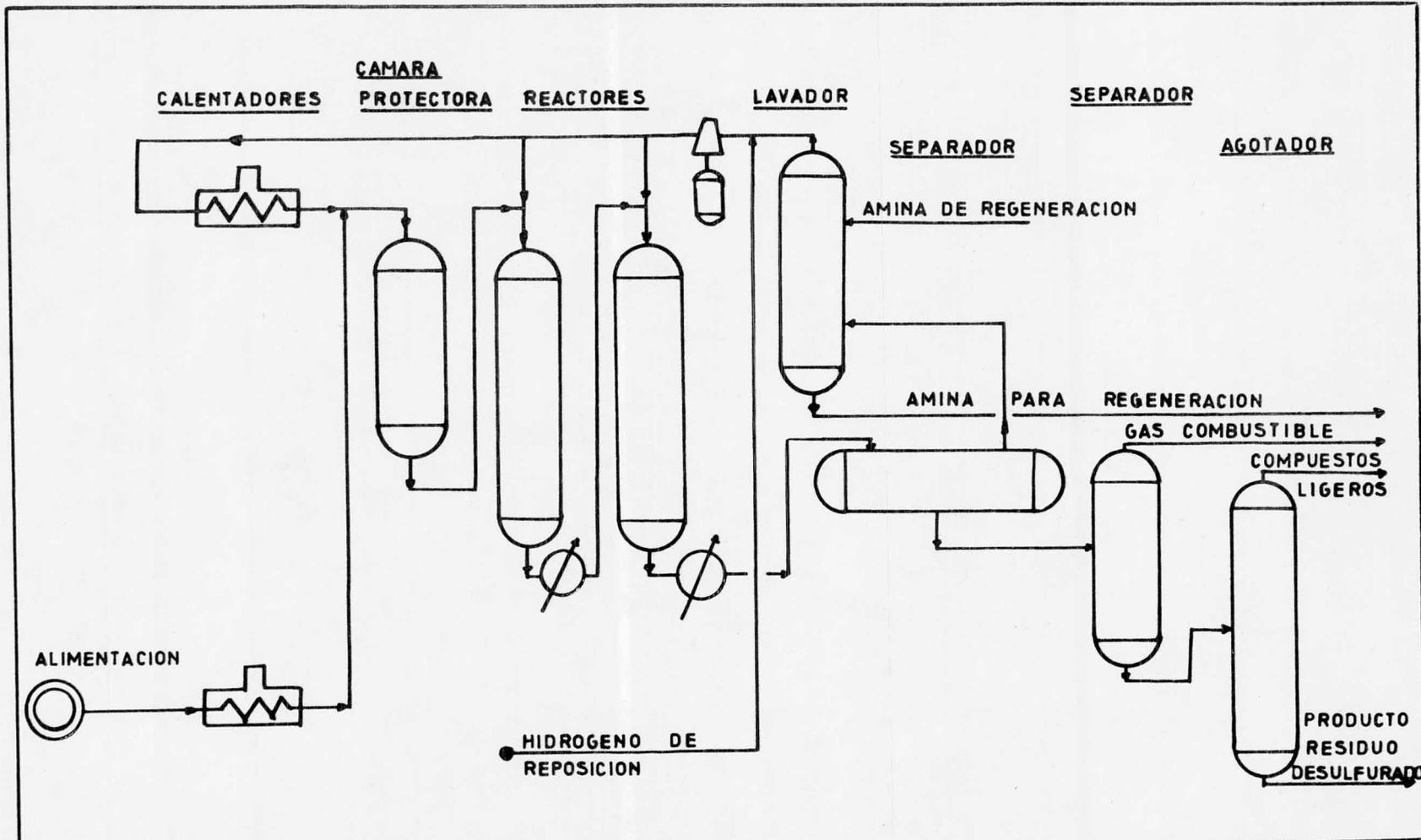
E). - CONDICIONES DE OPERACION: varían de acuerdo a la alimentación usando un rango de temperatura y presiones moderadas.

F). - RENDIMIENTOS:

ORIGEN DEL CRUDO ALIMENTADO	KUWAIT	GACH SARAN	NORTH SLOPE
Temperatura, °F	650 °F ⁺	650°F ⁺	650°F ⁺
Gravedad, °API	16.7	16.3	15.2
% en peso de azufre	3.8	2.4	1.65
% en peso de nitrógeno	0.21	0.44	0.37
% en peso de Carbon Con	8.5	8.5	8.4
Ni + V, wppm	46	220	44
PRODUCTO			
C ₅ -375 °F			
Rendimiento, % en Vol. de Alim. 375°F	1.1	1.8	0.8
Rend., % Vol. de alim	100.4	100.4	100.5

Gravedad, °API	24.4	22.8	19.8
% en peso de azufre	0.30	0.30	0.30
% en peso de nitrógeno	0.11	0.27	0.26
% en peso de Carbon Con.	3.0	4.0	4.0
Ni + V, wppm	15	55	14
Cons. de H ₂ químico Ft ³ /730 barril	730	570	340

C). - INSTALACIONES COMERCIALES: el Unicracking/HDS, está basada en 35 años de experiencia comercial de hidrotratamiento con una amplia variedad de cargas. Una planta Unicracking/HDS está operando con 60 000 barriles por corrida diaria.



FACULTAD	DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 20	UNICRACKING/HDS	
LICENCIADORA	(UNION OIL Co)	
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO	

21. - UNIONFINING (UNION OIL)

- A). - APLICACION: hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de una amplia variedad de cargas de petróleo y cargas de alimentación química.
- B). - ALIMENTACION: una amplia variedad de cargas de petróleo como naftas, querosinas, etc.
- C). - PRODUCTOS: cargas para reformado catalítico, fluido de desintegración catalítica; naftas, querosinas, combustible para turbinas y otros de bajo azufre; naftalenos desulfurados para plantas químicas como la de anhídrido ftálico.
- D). - DESCRIPCION: la alimentación y el gas rico en hidrógeno son mezclados y calentados hasta la temperatura de reacción. La mezcla pasa a un reactor de lecho fijo en el cual es puesta en contacto con un catalizador Unionfining, de una familia de alta actividad (metal no noble), de bajo costo y fácilmente regenerable con mezclas de aire y vapor o de otro gas inerte. El efluente del reactor pasa a través de un cambiador de calor en contra de la mezcla alimentada y un enfriador hasta un separador, del cual el gas rico en hidrógeno es separado y recirculado hasta el reactor. El líquido del separador pasa a un agotador para la eliminación de componentes ligeros y restos de sulfuro de hidrógeno, hasta un fraccionador -

para la separación de los múltiples productos. El azufre y el nitrógeno pueden ser eliminados hasta muy bajos niveles en condiciones moderadas.

E). - CONDICIONES DE OPERACION: son moderadas y fluctuan la temperatura va de un rango de 600-800°F y la presión es de 300 a 1 000 psig.

F). - RENDIMIENTOS: son los mostrados en la siguiente table:

PRETRATA--
MIENTO DE
REFORMA CA
TALITICA.
VIRGEN DES-
CARBONIZA-
DO

QUERO-
SINA DE
SULFU-
RADA -
VIRGEN

GAS. CAT.
Y AC. DE
CICLO DE
SULFURA
DO FCC
(FLUIDO
DE DESIN-
TEGRA--
CION CAT)

AC.COMB.
DESULFU-
RADO

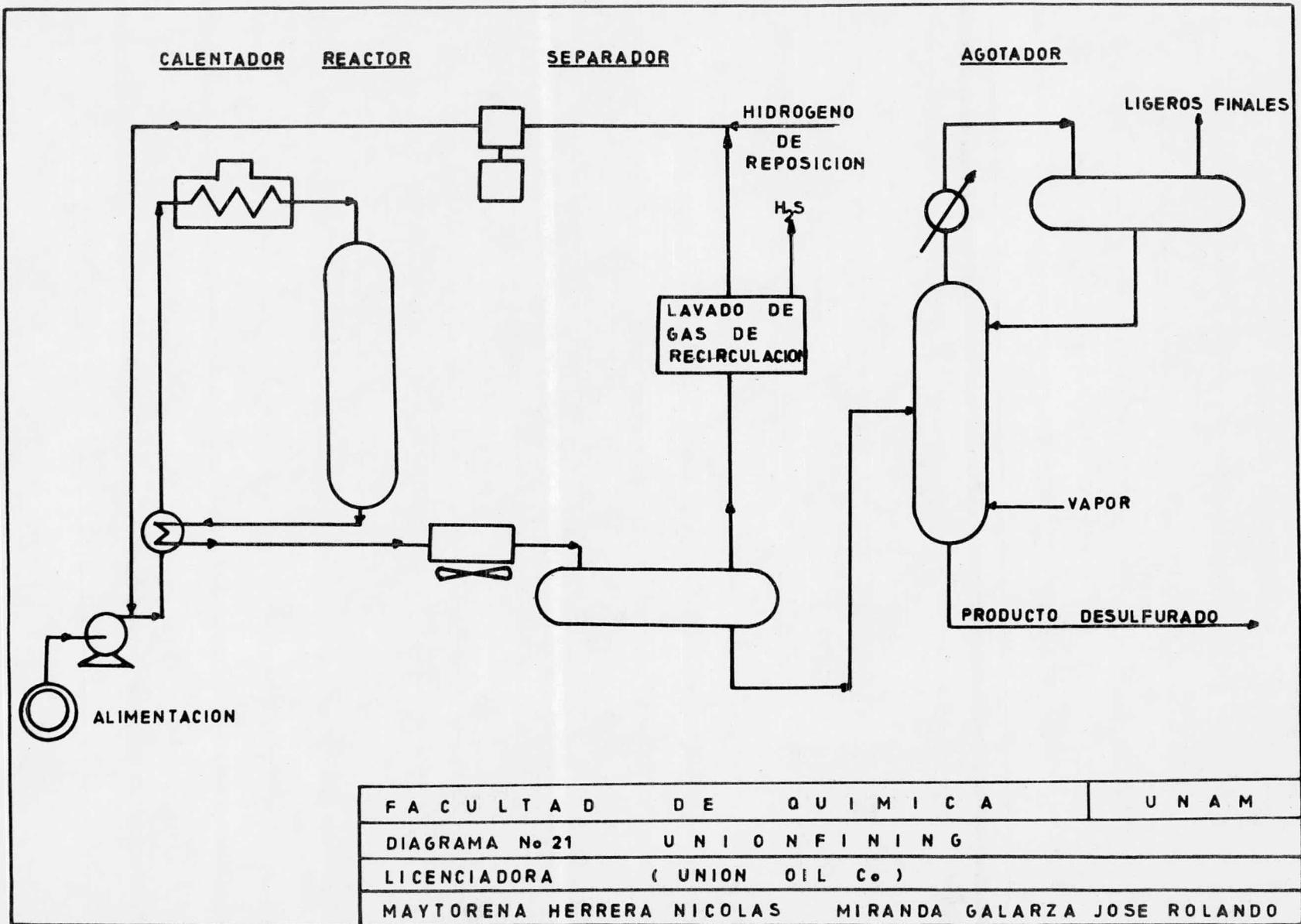
V.G.O.
(GAS OIL
DE VA--
CIO)

Gravedad, °PI	52.9	44.0	25.7	24.3
Rango de ebullición, °F	195-400	320-465	310-660	700-1 000
% en peso de azufre	0.14	0.40	1.40	2.3
Nitrógeno, ppm en peso	35	----	400	830
Número de Bromo	10	----	26	----

RENDIMIENTO

Nafta, % Vol. en Alim	100.0	1.0	4.2	2.6
Gravedad, °API	53.4	65.0	50.0	54.0
Rango de ebullición, °F	170-405	C ₄ -325	C ₄ -325	C ₅ -356
Azufre, ppm en peso	1	10	5	40
Nitrógeno, ppm en peso	1	---	1	30
Dest., % Vol. en Alim	-----	99.1	97.6	98.0
Gravedad, °API	-----	44.8	26.9	27.8
Rango de ebullición, °F	-----	325-465	325-660	356-más
% en peso de azufre	-----	0.01	0.05	0.20
Con. de H ₂ Ft ³ /barril	75	40	350	290

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: la Unionfining está basada sobre 35 años de experiencia comercial de hidrotratamiento incluyendo más de 75 unidades en la Unión Oil.



22. - HYDROBSON (UNIVERSAL OIL PRODUCTS)

- A). - APLICACION: este proceso sirve para la eliminación de materia--
les inconvenientes de destilados del petróleo por hidrogenación ca--
talítica. El azufre en naftas puede ser reducido a un nivel bajo de
0.5 ppm la eliminación de azufre del gas oil de vacío es posible -
arriba del 95%. Reduce la tendencia de contaminación de destila--
dos y mejora el punto de humo; mejora las propiedades de los acei--
tes combustibles, elimina los aromáticos de carga para manufactu--
ras de proteínas, mejora las cualidades de las cargas para el re--
formado catalítico.
- B). - ALIMENTACION: naftas, querosinas de corrida directa, aceite --
diesel, gas oil ligero, gas oil descarbonizado y de vacío.
- C). - PRODUCTOS: naftas de bajo azufre, aceites lubricantes de alta ca--
lidad de fracciones de gas oil de vacío, cargas para reformado ca--
talítico y unidades SNG.
- D). - DESCRIPCION: el diagrama de flujo presenta la distribución del -
equipo para una de las muchas aplicaciones que tiene este proce--
so. Esta es de preparación de carga para una unidad de reforma--
ción catalítica de una mezcla de naftas de corrida directa y desin--
tegración. La alimentación es combinada con recirculación de --
gas rico en hidrógeno, calentada hasta la temperatura de reacción

y mandada al reactor. El efluente del reactor tiene un cambio de calor con la alimentación y es adicionalmente enfriado y mandado al separador de alta presión. El gas del separador es agotado para quitarle el sulfuro de hidrógeno restante. En el procesamiento de alimentación pesada de alto azufre, la recirculación de gas es lavada para eliminar el sulfuro de hidrógeno y poderse emplear -- para incrementar el alcance de la desulfuración.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: éstas varían de acuerdo a la carga utilizada.

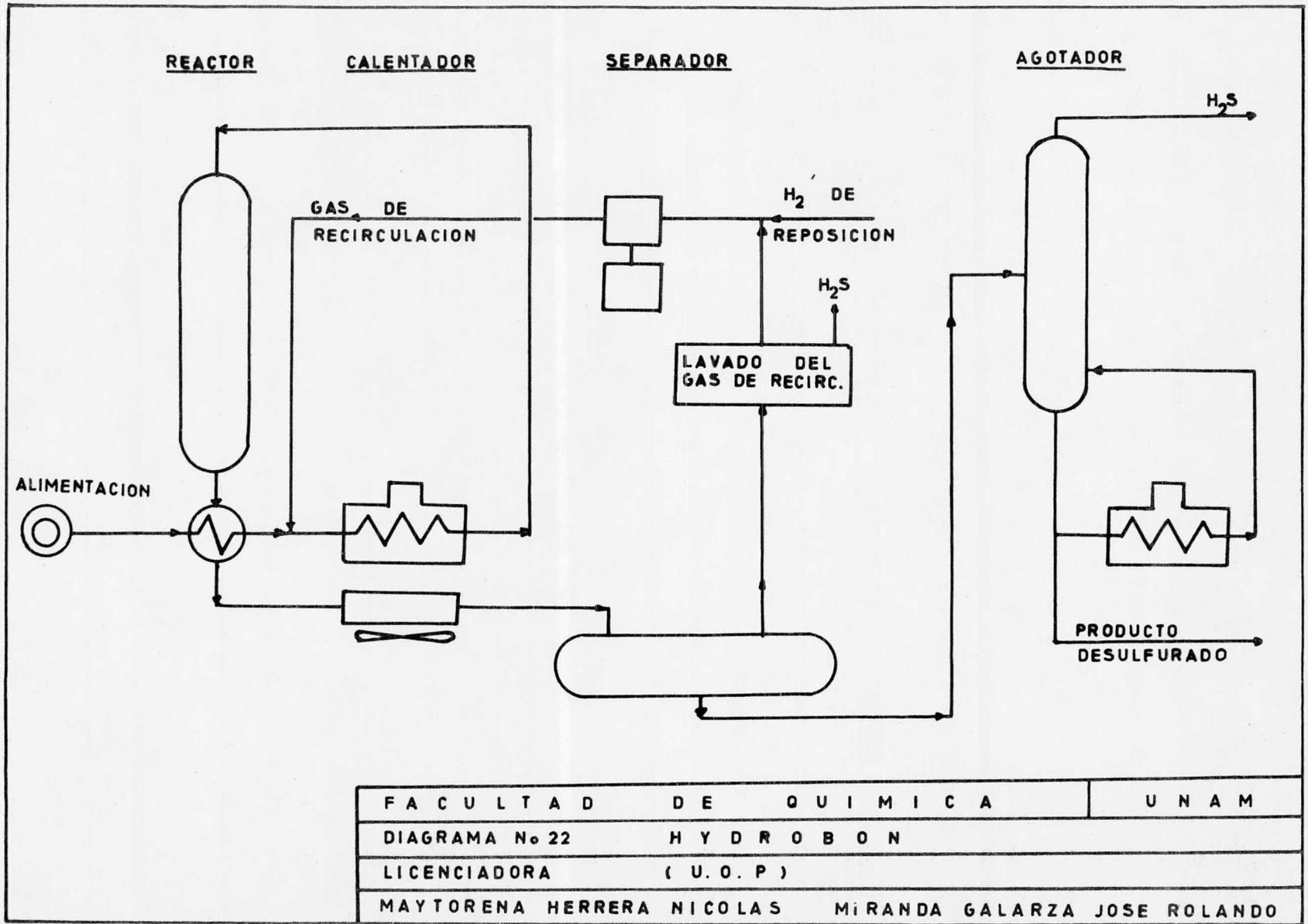
F).- RENDIMIENTOS: cualidades del producto, para una operación con alimentación de gas oil de vacío.

	ALIMENTACION	PRODUCTO
Gravedad, °API	25.4	30.0
Destilación, ASTM F		
IBP	450	420
50%	780	760
EP	1 070	1 020
% en peso de azufre	2.9	0.15
Viscosidad, cps a 210°F	4.5	4.0

Para una operación con alimentación de nafta.

	ALIMENTACION	PRODUCTO
Gravedad, °API	62.3	62.4
Destilación, ASTM°F		
IBP	175	175
50%	235	236
EP	360	362
% en peso de azufre	0.1	0.0001
Total de N, ppm en peso	4	0.2
Número de Bromo	19	1

G). -INSTALACIONES COMERCIALES: 500 unidades, unas en operación y otras en construcción.



23. - RCD UNIBON (UNIVERSAL OIL PRODUCTS).

- A). - APLICACION: para producir aceites combustibles pesados de bajo contenido de azufre de crudos reducidos atmosféricos ácidos.
- B). - ALIMENTACION: crudo recucido atmosférico.
- C). - PRODUCTOS: aceites combustibles pesados con contenido de azufre tan bajo como 0.1% en peso.
- D). - DESCRIPCION: el diagrama de flujo presenta una unidad RCD de dos etapas que consiste de los mismos elementos básicos empleados en muchas unidades de Hidrodesulfuración de destilados. Este diagrama de flujo es de operación muy económica, que produce aceites combustibles altamente desulfurados (de 0.1 0.3% en peso de azufre).

El crudo reducido se mezcla con la recirculación de gas rico en hidrógeno y pasa a través de un reactor de lecho fijo de la primera etapa, el efluente del reactor es enviado al primer separador de la primera etapa de donde la fase vapor pasa a través de un cambiador de calor y enviada al segundo separador de la primera etapa. El gas de este separador es lavado para eliminar el sulfuro de hidrógeno, después mezclado con el hidrógeno fresco y el líquido de el primer separador de la primera etapa. Esta mezcla pasa a través de un reactor de lecho fijo de la segunda etapa de donde --

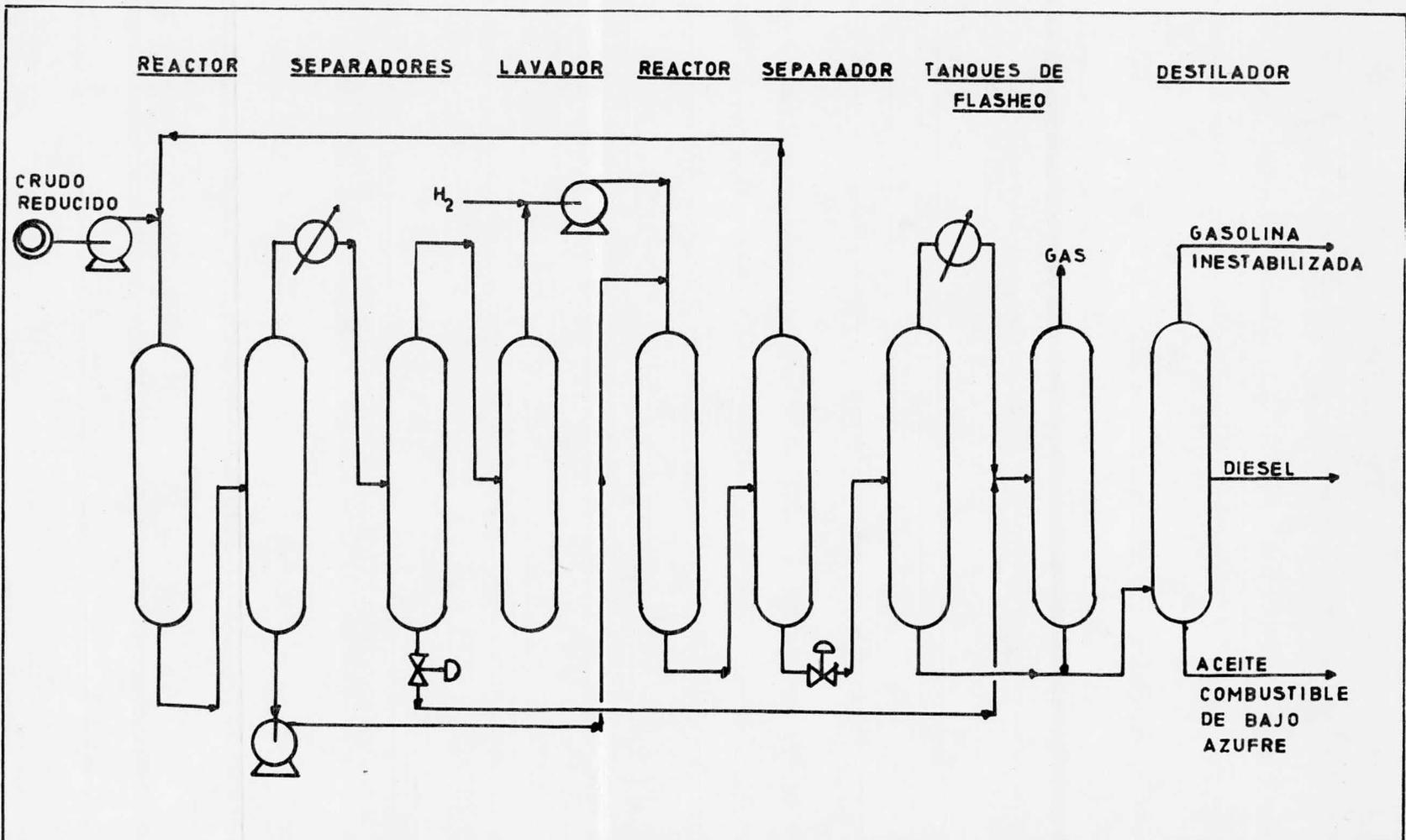
el efluente es enviado a el separador de la segunda etapa, el gas de este separador es recirculado a el reactor de la primera etapa; el líquido de este separador se somete a tanques de flasheos donde se une con el líquido del segundo separador de la primera etapa, para eliminar el sulfuro de hidrógeno residual. Después el líquido es llevado a un fraccionador o torre de destilación para obtener el aceite combustible de bajo contenido de azufre. El catalizador usado es activo y regenerable.

E).- CONDICIONES DE OPERACION: varían de acuerdo a la alimentación y llevándose a cabo a presiones y temperaturas moderadas.

F).- RENDIMIENTOS: para el procesamiento de RCD de crudo Kuwait reducido en aceite combustible pesado de 0.3% en peso de azufre.

	% en peso	GRAV. ESPEC.	% L.V.	°API	% en peso de azufre
ALIMENTACION:	100.0	0.9606	100.0	15.8	4.1
H ₂ químico	1.26	-----	800 (Ft ³ /barril).	-----	---
NH ₃	0.10	-----	-----	-----	---
H ₂ S	4.09	-----	-----	-----	---
C ₁ -C ₄	0.89	-----	-----	-----	---
C ₅ -más Nafta	2.61	0.765	3.28	53.5	0.01
Destilado	8.84	0.862	9.85	32.7	0.02
Ac. comb. pesado	84.73	0.920	88.47	22.3	0.3

G). - INSTALACIONES COMERCIALES: cuatro unidades RCD para desulfuración de petróleo combustible están en funcionamiento. Estas unidades operan con una combinada capacidad de 150 000 barriles por corrida diaria.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
DIAGRAMA No 23	RCD UNIBON
LICENCIADORA (U.O.P)	
MAYTORENA HERRERA NICOLAS	MIRANDA GALARZA JOSE ROLANDO

FACTORES LIMITANTES

En todos los procesos que existen en la actualidad, las transformaciones físicas, químicas, y fisicoquímicas, que se llevan a cabo están limitadas por factores que determinan si una reacción o proceso se efectúa o no, y se les llama variables; si una de ellas al ser variada en lo más mínimo impide que el proceso se efectúe, se le llama variable controlante, o sea que de la exactitud de ésta depende el mejoramiento de todo el proceso. Este conjunto de variables pueden ser ajustadas de tal manera, que produzcan unos buenos rendimientos, que en algunos casos pueden alcanzar el 100% de eficiencia. Estas variables establecen las diferentes relaciones que existen entre las propiedades de los materiales procesados, y las condiciones de operación.

Las variables más importantes de operación son:

- 1).- ALIMENTACION, (relación carga-hidrógeno en el reactor).
- 2).- PRESION Y TEMPERATURA EN EL REACTOR.
- 3).- PRESION DEL TANQUE SEPARADOR, (líquido-vapor).
- 4).- TEMPERATURA Y PRESION EN EL AGOTADOR.

ALIMENTACION, (RELACION CARGA-HIDROGENO EN EL REACTOR).

La carga es considerada un factor muy importante en los procesos de hidrodesulfuración, debido a los efectos que ocasiona en el equipo, por el contenido de sales, metales, nitrógeno, ya que éstos se pueden presentar en pequeñas concentraciones en comparación con el azufre, que es el que se trata de eliminar, su presencia tiene una significativa influencia sobre el diseño del proceso.

Las sales y restos que ocasionan corrosión que se encuentran en la alimentación pueden ser eliminados antes de entrar a el reactor. Los otros contaminantes están químicamente combinados y no pueden ser separados por métodos físicos o mecánicos. Las sales inorgánicas son encontradas en la mayor parte de los aceites crudos, su presencia puede llevar a la corrosión en el equipo de destilación.

El hidróxido de sodio, es a veces, inyectado para ayudar esta condición, pero incrementa el contenido de sodio de el residuo.

La alternativa de desalar el crudo antes de la destilación, sería para doble propósito.

1. - Reduce la corrosión.
2. - Reduce el contenido de sodio.

Algunas sales presentes en la alimentación del reactor, se depositan en la parte de arriba del lecho catalítico, esto puede ocasionar caídas de presión altas, mal distribución de la carga y dificultad en el cam-

bio de catalizador.

Cuando la alimentación contiene también fracciones de alto punto de ebullición que tienen asfaltenos, ocasiona formación de carbon y pérdida de actividad del catalizador.

El hidrógeno es suministrado de acuerdo al azufre por eliminar, y variando así el grado de desulfuración. El depósito de metales en el catalizador, hace inactiva la regeneración.

PRESION Y TEMPERATURA EN EL REACTOR

La presión parcial del hidrógeno más bien que la presión total del reactor, controla la actividad del catalizador, los reactores pueden ser diseñados para tan baja caída de presión como sea posible, para mantener una presión parcial óptima de operación.

Cuando se opera a altas temperaturas se presenta carbonización y en algunos casos cambios cristalógraficos del catalizador.

Estas son las dos principales causas de la oclusión de los centros activos del catalizador, por consiguiente la desactivación parcial o total del mismo, y también ocasiona el incremento en la caída de presión, por la formación de una costra impermeable sobre el lecho del catalizador.

PRESION DEL TANQUE SEPARADOR, (LIQUIDO-VAPOR)

En los tanques de separación tenemos dos tipos diferentes; uno de alta presión y otro de baja presión. En el primero se requiere que la relación de líquido sea mayor que la del vapor, para eliminar la mayor -- cantidad de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, teniendo una baja tempe-- ratura que evita el desprendimiento de compuestos ligeros de la fase lí-- quida.

En el segundo, se tiene un mayor contenido de vapor ya que la temperatura de ebullición se alcanza más fácilmente, obteniéndose una me-- jor separación de ligeros y pesados.

TEMPERATURA Y PRESIONE EN EL AGOTADOR

En el agotador el gas soluble se transforma de líquido a la fase ga-- seosa, en virtud de que la concentración en el líquido es mayor que la -- que está en equilibrio con el gas. Por lo que es necesario tener una al-- ta temperatura, para que la presión parcial del gas sea menor y así te-- ner un mayor agotamiento.

IV COSTOS

El análisis económico de los procesos de hidrosulfuración debe tomarse en cuenta los costos de operación y de inversión total que dependen de la capacidad con la que se desee operar. Una relación de los costos contra la capacidad nos la presenta Kenneth M. Guthrie, en unas cartas de las cuales se puede estimar la inversión requerida para un amplio rango de procesos y además el costo de operación por unidad de producción.

Los costos de inversión total están constituidos por:

- A).- EQUIPO BASE.
- B).- MATERIALES Y MANO DE OBRA DIRECTA.
- C).- PROYECTOS DE ADMINISTRACION E INGENIERIA.
- D).- COSTOS INDIRECTOS (FLETES, IMPUESTOS, GASTOS DE CONTRATACION, UTILIDADES DE CONTRATISTA, ETC.).

Los costos de operación están formados por:

- A).- MATERIALES (SUMINISTRO DE OPERACION Y MANTENIMIENTO, TAMBIEN MATERIALES CRUDOS).
- B).- LABOR Y SUPERVISION DEL MANTENIMIENTO.
- C).- SERVICIOS (COMBUSTIBLE, VAPOR, ENERGIA, AGUA)
- D).- COSTOS INDIRECTOS (MARGEN DE SERVICIOS, NOMINAS).
- E).- GASTOS GENERALES DE LA PLANTA (ADMINISTRACION DE LA PLANTA, SERVICIOS TECNICOS, ETC.).

Los datos son graficados sobre un diagrama con escala apropiada estadísticamente. La pendiente de la línea se conoce como el exponente, la cual proporciona los datos de los cuales se generan los costos anticipados de capacidades dadas.

El rango de los datos se indica por líneas punteadas en ambos lados de la línea de referencia, así que la distribución de los puntos graficados están dentro de los límites del rango de la banda.

El análisis constante de estos datos en una serie de observaciones ha reducido el rango de la banda a limitaciones prácticas de exactitud.

Los puntos de los datos restantes dentro de la banda, han sido clasificados como significativos en las siguientes categorías.

- A). - COSTOS ACTUALES OBSERVADOS (Designado como A).
- B). - EXPERIENCIA DE COSTO ESTIMADO (Como E).
- C). - FUENTE DE PUBLICACION DE COSTOS (COMO P).

El resultado A, E, P, de éstos puntos de datos se incluyen en la carta.

Para el uso de la carta se debe tener en cuenta la localización de la planta y el período de tiempo en el cual se va aplicar, para tener un valor práctico, por lo cual es necesario una serie de ajustes de factores de localización y tiempo.

En la inversión total las estimaciones necesarias para los estudios preliminares, usualmente implica pronósticos de los costos de la planta para los futuros años.

En consideración a la tendencia en el costo de materiales directos, labor e ingeniería, ha sido generado un factor, que se le aplica a la inversión total tomada de la carta para actualizar el valor, ya que la carta se hizo en el año de 1968. Los factores para sus respectivos años:

FACTOR	1.00	1.05	1.12	1.15	1.20	1.23	1.29	1.32	1.37	1.77
AÑO	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977

Para los factores de localización, han sido desarrollados sobre bases similares; representan un valor numérico relativo de costos de equipo y material, fletes de carga, labor, condiciones de lugar, etc. Los factores aproximados que se aplican en los Estados Unidos son:

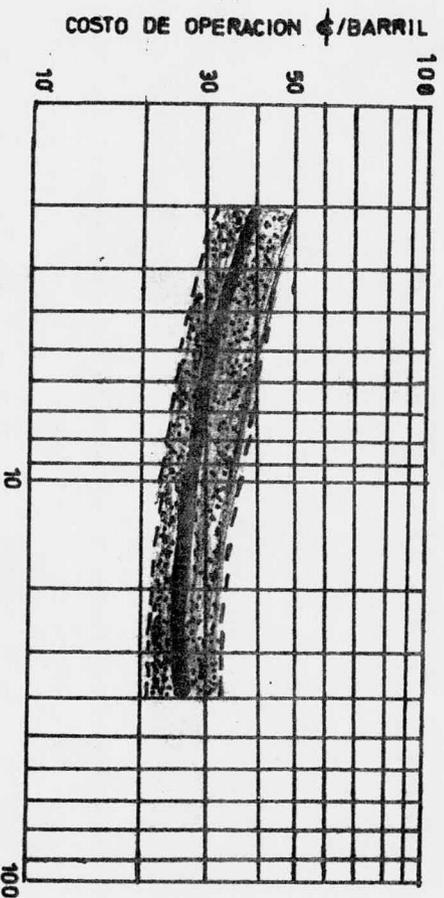
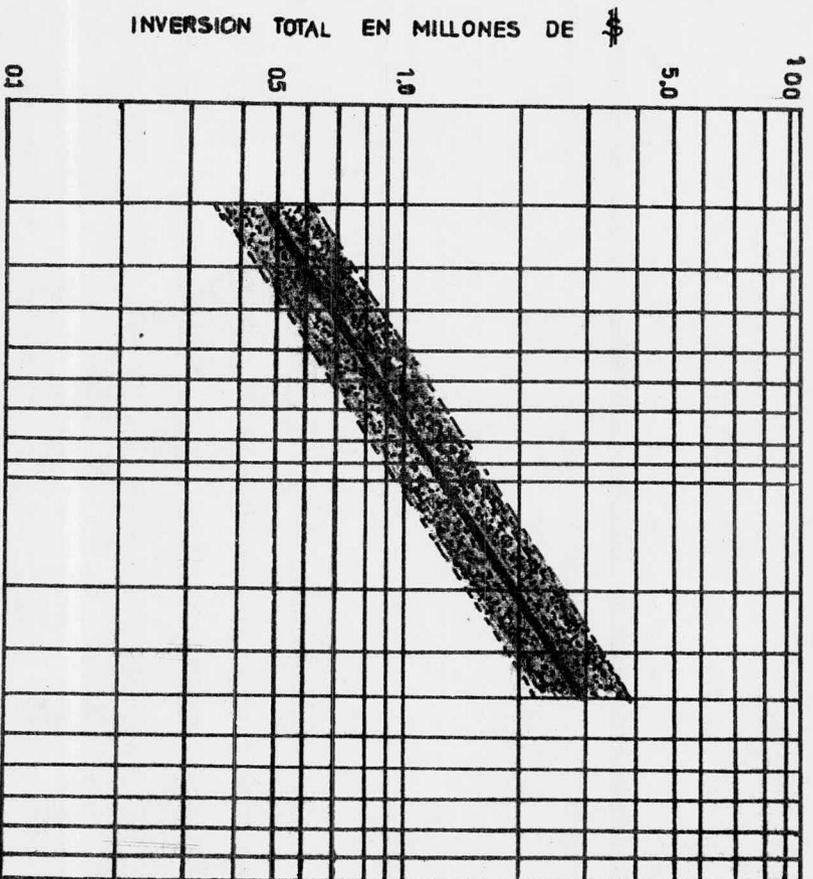
COSTA DEL GOLFO	OESTE NORTE-SUR	CENTRAL NORTE-SUR	ESTE NORTE-SUR	HAWAI	PUER TO RICO			
1.00	1.08	1.10	1.12	1.04	1.04	1.06	1.17	1.07

El factor aproximado para otras localidades son de:

E.U.	INGLAT.	FRANCIA	ALEM.	BRASIL	PERU	AUSTRALIA	JAPON
1.00	1.03	0.98	0.95	1.10	1.04	1.05	0.95

De acuerdo a las publicaciones de 1976, fueron tomados los datos -

de costos de los procesos presentados en la tabla que están en base a la inversión con respecto a la capacidad en barriles por corrida diaria, límite de batería, material y labor directa, que son actualizados de acuerdo a un factor inflacionario de 1.3 que es un dato dado por el Banco de México, y es una aproximación de los valores que tendrán vigencia en el año de 1977.



CAPACIDAD EN MILES DE BARRILES POR DIA

DATOS: $A=3$; $E=4$; $P=2$
 TAMANO DEL EXPONENTE = 0.65

PROCESO	LICENCIADORA		\$ POR BARRILES POR CORRIDA -- DIARIA
1. - AUTOFINING	BP TRADING Ltd		97.5
2. - HYDROFINING	BP TRADING Ltd	Nafta Querosina Gas-Oil Gas-Oil de Vacío	130 149.5 165.5 195
3. - RESIDUE DESULFURIZATION	BP TRADING Ltd	Producto, % en peso de S 1.0 0.5	559 565
4. - RDS Y VRDS HYDROTREATING	CHEVRON RESEARCH Co		*
5. - VGO Y DAO HYDROTREATING	CHEVRON RESEARCH Co		*
6. - GO-FINING Y RESIDFINING	EXXON RESEARCH		195-390 650-1 560
7. - HYDROFINING	EXXON RESEARCH		104-390
8. - GULFINING	GULF RESEARCH		422.5

PROCESO	LICENCIADORA		\$ POR BARRILES POR CORRIDA DIARIA
9.- RESID HDS	GULF RESEARCH	Tipo II Tipo III Tipo IV	915 1 216.1 1 515.8
10.- H-OIL	HYDROCARBON RESEARCH	Conversión Lt Arabian de Vacío Desmetalización y Desulfuración Mezcla de Iranian	1 300 1 255
11.- DISTILLATE HYDRODESULFURIZA TION	I.F.P.		325
12.- FUEL HYDRODESULFURIZA TION	I.F.P.	VGO Gash Saran DAO Arabian Lt TC Kuwait	325 689 1 066
13.- HYDRODESULFURIZA TION	M.W. KELLOGG		150-300
14.- HYDRODESULFURIZA TION RESIDUAL OIL	SHELL		*

PROCESO	LICENCIADORA	\$ POR BARRILES POR CORRIDA - DIARIA
15.- HYDRODESULFURIZA- TION, TRICKIE FLOW	SHELL	65-260
16.- HYDRODESULFURIZA- TION VAPOR PHASE	SHELL	*
17.- HYDRODESULFURIZA- TION	SINCLAIR	*
18.- RESID HYDROPROCESSING	ST. OIL Co.	1 170 - 1 300
19.- ULTRAFINING	ST. OIL CO.	195 - 299
20.- UNICRACKING /HDS	UNION OIL CO	650- 1 300
21.- UNIONFINING	UNION OIL CO	227.5 - 552.5
22.- HYDROBON	U.O.P.	*
23.- RCD UNIBON	U.O.P.	*

* LOS COSTOS DE ESTOS PROCESOS DEPENDEN PRINCIPALMENTE SOBRE EL ORIGEN DEL CRUDO -
ALIMENTADO Y NIVEL DE AZUFRE DESEADO EN EL PROCESO.

C O N C L U S I O N E S

1). Los diferentes procesos de hidrosulfuración nos presentan variados niveles de eliminación de azufre, lo cual nos ayuda a tener un mayor control sobre las emisiones de compuestos que contaminan el ambiente.

2). La temperatura es una de las variables que más efecto tienen sobre la corrosión. El aumento de temperatura y de la concentración de sulfuro de hidrógeno, aumenta la corrosión en los equipos, principalmente en los cambiadores de calor, por lo cual debe ser controlada. La presión total del sistema también afecta pero en menor grado la corrosión.

3). Los costos para los procesos de hidrosulfuración deben ser referidos a una misma alimentación, ubicación, mano de obra y período de tiempo, en el cual se va a operar, para poder hacer una comparación adecuada de costos del proceso que se desee seleccionar.

4). Los procesos de hidrosulfuración tienen sus ventajas y desventajas de acuerdo al tipo de alimentación. por lo cual se tienen diferentes condiciones de operación. Un análisis entre los procesos nos da como resultado que comparten ventajas y desventajas, ya que dichos procesos tratan de eliminar el azufre por este motivo nos concretamos a darlas generalmente:
VENTAJAS: Bajo consumo de hidrógeno, mayor duración del catalizador, el producto es mejorado en color, olor y estabilizado, buenos rendimientos y una buena desulfuración.

DESVENTAJAS: Corrosión en el equipo por el sulfuro hidrógeno
y sales.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. J. PHILLIPS. "New Process for Removing Reformer Feed Stock Sulfur". Petroleum Refiner. P. 202-204, Nov. 1956.
- 2.- F. W. KIRSCH, HEINZ HEINEMANN & D.H. STEVENSON. "Selective Hydrodesulfurization of Cracked Gasolines". Industrial & Engineering Chemistry. P. 646.
- 3.- M.D. ABBOTT, R.C. ARCHIBALD & R.W. DORN. "Hydrogen Improves Cat Cracker Feed". Petroleum Refiner. P. 161-166. May 1958.
- 4.- R. BURGESS MASON. "Hydrodesulfurization of Coke". P. 1 027- -
1 030. Sep. 1959.
- 5.- E.W. HAYCOCK. "Sulfide Scum Under Hydrorefining Conditions". P. 117-120. The Oil & Gas Journal. June 10. 1959.
- 6.- F.W. KIRSCH. "Hydrodesulfurization of Petroleum Fractions". -
Industrial & Engineering Chemistry. P. 1 379-1 3 80. Nov. 1959.
- 7.- K. K. MC. MILLIN. "Processing Feed Stock For Cat Cracking".
The Oil & Gas Journal. P. 89-91. Feb. 8 1960.
- 8.- B.R. FRASER. "Hydrodesulfurization". Petroleum Refiner. P. 185-
188. Oct. 1960.

9. - P. P. CORNELL. "Practical Ideas on Refinery fouling". Hydrocarbon Processing. P. 167-168. June 1964.
10. - BYRD. "Hydrocracking". The Oil & Gas Journal. P. 55 Aug. 8, 1966.
11. - KOPF. "Refining Panel Answers Questions on Hydrotreating". Hydrocarbon Processing. P. 120-125. March 1967.
12. - "Desulfurization Processes Offered". The Oil & Gas Journal. P. 55-56. Sep. 18, 1967.
13. - ROBERT C. EWING. "New Blend-Oil Hydrotreater. P. 62-63. The Oil & Gas Journal. Feb. 16 1970.
14. - CHARLES A GRAY. "Hydrodesulfurization". Industrial Eng. Chem. Prod. Res. Develop. P. 357-361. March 1970.
15. - J.D. MC COY. "New Corrosion Rate Data for Hydrodesulfurizing - Units". Hydrocarbon Processing. P. 116-120. June 1970.
16. - ALVARO FRANCO. "Desulfurizer Goes up Quickly". The Oil & Gas Journal. P. 80-83. Aug. 24, 1970.
17. - J.Y. LIVINGSTON. "Pre-Treat Syn Gas Feeds". Hydrocarbon Processing. P. 126-128. Jan. 1971.
18. - C.H. WATKINS. "Hydrodesulfurization of Gas Oils". Chem. Eng.

Progress. P. 75-80. Aug. 1971.

- 19.- R.A. MOTTRAM. "Low-Sulfur-Crude Unit". The Oil & Gas Journal. P. 49-53. Nov. 10. 1971.
- 20.- ROBERT C. EWING. "Hydrodesulfurizer Increases Reformer Yield". The Oil & Gas Journal. P. 78-79. Feb. 7. 1972.
- 21.- JAMES H. PRESCOTT. "U.S. Refiner goes Sour". Chem. Eng. P. 74. June 1973.
- 22.- J.G. DITMAN. "Preparation for Lube-Hydrotreat Feed". The Oil & Gas Journal. P. 45-48. Jan. 14, 1974.
- 23.- JOHN G. DITMAN. "Deasphalting Paves Way for Low Sulfur". Hydrocarbon Processing. P. 84-86. Feb. 1974.
- 24.- J. CASTELLANOS F. "Simulación de Procesos de Hidrodesulfuración" I.M.P. April 1975.
- 25.- Y.T. SHAH. "Intraparticle Diffusion Effects in Residue Hydrodesulfurization". Hydrocarbon Processing. P. 368-371. April 1975.
- 26.- SHIGERU UEDA. "The Heat of Hydrodesulfurization Reaction of Heavy Oil". Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. P. 493-499. April 1975.
- 27.- "Refiners Focus on Hydrotreating". The Oil & Gas Journal. P. 73-84. June 16, 1975.

- 28.- B.L. CRINES. "High Olefins Content May Limit Cracked Naphtha - Desulfurization". The Oil & Gas Journal. P. 123-124. Dec. 10., - 1975.
- 29.- A. BILLON. "SDA Key to Upgrading Heavy Crudes". The Oil & Gas Journal. P. 43-48. Jan. 24, 1977.
- 30.- C. G. FRYE. "Kinetics of Hydrodesulfurization". Chem. Eng. Prog. P. 66-70. Sept. 1967.
- 31.- ANGELO A. MONTGNA. "Hydrodesulfurization". Ind. Eng. Chem. Des. Dev. P. 479-483. April 1975.
- 32.- B.W. NEUMAIER. "Battle Catalytic Reformer Corrosion". The Oil & Gas Journal. P. 121-124, May 28, 1956.
- 33.- W.A. WILSON. "Hydrodesulfurization Catalyst Studies". Ind. Eng. Chem. P.657-660. April 1957.
- 34.- KERR-Mc GEE'S. "Catalytic Desulfurization of Cat Cracker". The Oil & Gas Journal. P. 88-92. Sep. 14 1959.
- 35.- HAROLD BEUTHER. "For Better Hydrodesulfurization Activity of - Promoted Molybdenum Oxide-Alumina Catalyst". Ind. Eng. Chem. P. 1 349-1 350. Nov. 1959.
- 36.- G.P. REYNOLDS. "Why Hydrotreat Cat-Cracking". The Oil & Gas

P. 96-100. May 17, 1965.

37. - "The Hidden Values in Hydrotreating Cat Feeds". The Oil & Gas Journal. P. 152-158. April 17, 1967.
38. - J.R. KASSARJIAN. "Evaluation of Catalyst Activity on a Gas Oil -- Hydrotreater". The Oil & Gas Journal. P. 69-71. Jan. 18, 1971.
39. - H. CLAEKE HENRY. "Scale up of Pilot Plant Data for Catalytic -- Hydroprocessing". Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. P. 328-334. March 1973.
40. - ESMOND NEWSON. "Catalyst Deactivation Due to Pore Plugging -- by Reaction Products". Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. P. 27-33. Jan. 1975.
41. - Y. T. SHAH. "Optimum Quench Location for a Hydrodesulfurization Reactor with Time Varying Catalyst Activity". Ind. Eng. Chem. -- Proc. Des. Dev. P. 400-406. March 1976.
42. - W.L. NELSON. "Catalyst Consumption Required in Desulfurizing Residue". The Oil & Gas Journal. P. 72-74. Nov. 15, 1976.
43. - CARLOS MALDONADO MENDOZA. "Aspectos Fundamentales de los procesos de Refinación de Petróleo". IM.P. p. 1-60. 1974.
44. - BP TRADING. "Autofining". Hydrocarbon Processing. p. 226-227; 136; 132 en Sep. 1957; 1974; 1976, respectivamente.

- 45.- BP TRADING. "Process Hydrofining". Hydrocarbon Processing.
p. 148; 148 en Sep. 1974 y 1976.
- 46.- BP TRADING. "Residue Desulfurization". Hydrocarbon Processing.
P. 157; 161 en Sep. 1974 y 1976, respectivamente.
- 47.- L.A. GODSAVE. "New BP Process Desulfurizes Resid". p. 75-77.
The Oil & Gas Journal. Oct. 1971.
- 48.- S.G. PARADIS. "Isomax Process for Residuum & Whole Crude".
Chem. Eng. Prog. P. 57-72. Aug. 1971.
- 49.- CHEVRON RESEARCH CO. "RDS Y VRDS Hydrotreating". Hydrocar_
bon Processing. P. 173; 155; 158, en Sep. 1972, 1974, y 1976, respec_
tivamente.
- 50.- A.G. BRIDGE. "Ways to Hydroprocess Resids". Hydrocarbon Pro_
cessing. P. 74-81. May 1975.
- 51.- CHEVRON RESEARCH CO. "VGO Y DAO Hydrotreating". Hydrocar_
bon Processing. P. 184; 166; 170, en Sep. 1972; 1974, y 1976, respec_
tivamente.
- 52.- EXXON RESEARCH. "Go-Fining & RESIDfining". Hydrocarbon Pro_
cessing. P. 202; 140; 139 y 139, en Sep. 1968; 1972; 1974 y 1976, -
respectivamente.

- 53.- K.H. MORTIZ. "Go-Fining & RESIDfining Processes". Chem. Eng. Prog. P. 63-70. Aug. 1971.
- 54.- "Technology Improves for Processing Sour Residue". The Oil & Gas Journal. P. 62-64. Aug. 19, 1974.
- 55.- L.E. CARISMITH. "Hydrogen Treating Helps Wide Range of Stocks". Petroleum Refiner. P. 231-233. Sep. 1957.
- 56.- EXXON RESEARCH. "Hydrofining". Hydrocarbon Processing. P. 292; 251; 233; 149 y 149, en Sep. 1956; 1960; 1972; 1974 y 1976, respectivamente.
- 57.- CARL FOWLER. "How Gulfining Works for Daikyo". Hydrocarbon Processing. P. 131-133. Sep. 1973.
- 58.- GULF. "Process Gulfining". Hydrocarbon Processing. P. 141; 140 en Sep. 1974 y 1976, respectivamente.
- 59.- "Gulf HDS". Hydrocarbon Processing. P. 291; 144 y 154, en Sep. -- 1956; 1974 y 1976, respectivamente.
- 60.- "Gulf HDS Process". The Oil & Gas Journal. P. 144. Sep. 30, 1957.
- 61.- R.A. FLINN. "HDS Residual Processing". The Oil & Gas Journal. P. 130-132. March 28, 1960.

- 62.- A.M. HENKE. "Fulf's Residual HDS Process". The Oil & Gas Journal. P. 97-101. April 6, 1970.
- 63.- J.D. Mc KINNEY. "Gulf HDS Handles Resid". Hydrocarbon Processing. P. 97-102. May 1971.
- 64.- "New Fuel Oil HDS Plant in Venezuela". The Oil & Gas Journal. P. 145. March 22, 1971.
- 65.= "How Refiners Hydrotreat". The Oil & Gas Journal. P. 98-99. May 3, 1971.
- 66.- JOHN C. DAVIS. "Rugged Catalyst Boosts Residual Desulfurization". Chem. Eng. P. 107-109. May 1971.
- 67.- "Shell to Try Out Direct-HDS Process". The Oil & Gas Journal. P. 24. Nov. 22, 1971.
- 68.- GARY E. CONGRAM. "What Refiners are Doing to Stop HDS Fouling". The Oil & Gas Journal. P. 87, Dec. 9, 1974.
- 69.- JUNICHI KUBO. "Japanese Residual HDS Process Looks Good". The Oil & Gas Journal. P. 105-108. Aug. 18, 1975.
- 70.- H. PCHLER. "The H-Oil Process". The Oil & Gas Journal. P. 109-113. Sep. 30, 1957.

- 71.- M.C. CHERVENAK. "H-Oil Process". The Oil & Gas Journal. P. 80-87. Aug. 29, 1960.
- 72.- W. MOUNCE. "H-Oil Rout for Hydroprocessing". Chem. Eng. Prog. P. 81-85. Aug. 1971.
- 73.- HYDROCARBON RESEARCH. "H-Oil". Hydrocarbon Processing. -- P. 132 y 143, en Sep. 1974 y 1976, respectivamente.
- 74.- INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. "Destillate Hydrodesulfurization". Hydrocarbon Processing. P. 246; 303; 152; 137 y 174, en Sep. 1966; 1968; 1972; 1974 y 1976, respectivamente.
- 75.- PIERRE BONNIFAY. "French Upgrading Roule for Pyrolysis Distillates". Chem. Eng. P. 69-71. Nov. 1970.
- 76.- F. AUDIBERT. "Upgrading Residues by The IFP Process". Chem. Eng. Prog. P. 71-74. Aug. 1971.
- 77.- IFP. "Fuel Hydrodesulfurization". Hydrocarbon Processing. P.176 y 138, en Sep. 1972 y 1976, respectivamente.
- 78.- H. HOOG. "New Shell Hydrodesulfurization Process Shows These - Feature". Petroleum Refiner. P. 137-141. May 1953.
- 79.- H.G. KLINKERT. "Shell Trickle Hydrodesulfurizer". Petroleum Refiner. P. 152-154. Sep. 1955.

- 80.- SHELL. "Hydrodesulfurization Trickle Flow". Hydrocarbon Processing. P. 297; 151; 253; 137; 198; 251; 161; 148, y 148 en Sep. 1956; -- 1957; 1960; 1961; 1962; 1966; 1972; 1974, y 1976, respectivamente.
- 81.- MD. ABBOTT. "Vapor-Phase Hydrodesulfurization". Petroleum Refiner. P. 119-122. June 1955.
- 82.- SHELL. "Hydrodesulfurization Vapor Phase". Hydrocarbon Processing. P. 147. Sep. 1972; 1974 y 1976, respectivamente.
- 83.- SHELL. "Vapor-Phase Hydrodesulfurization". The Oil & Gas Journal. P. 150-164. March 19, 1956.
- 84.- SHELL. "Hydrodesulfurization Residual Oil". Hydrocarbon Processing. P. 145. Sep. 1976.
- 85.- KELLOG. "Hydrodesulfurization". The Oil & Gas Journal. P. 136. April 1961.
- 86.- SINCLAIR. "Hydrodesulfurization". The Oil & Gas Journal. P. 136. April 13, 1960.
- 87.- R.B. FARIS. "Hydrodesulfurization of Heavy Petroleum Oil". Ind. Eng. Chem. P. 1879-1882. Sep. 1950.
- 88.- STANDAR OIL CO. "Resid Hydroprocessing". Hydrocarbon Processing. P. 146; 174; 156; 160, en Sep. 1957; 1972; 1974 y 1976, respectivamente.

tivamente.

- 89.- STANDAR OIL CO. "Ultrafining". Hydrocarbon Processing. P. 162 y 165, en Sep. 1972 y 1976, respectivamente.
- 90.- UNION OIL CO. "Unicracking/HDS". Hydrocarbon Processing. P. 167. Sep. 1976.
- 91.- UNION OIL CO. "Unionfining". Hydrocarbon Processing. P. 164;168, Sep. 1974, 1976, respectivamente.
- 92.- UNIVERSAL OIL PRODUCTS. "Hydrobon". Hydrocarbon Processing. P. 160; 143; 142. Sep. 1972, 1974 y 1976, respectivamente.
- 93.- UNIVERSAL OIL PRODUCTS. "RCD Unibon". Hydrocarbon Processing. P. 172; 132; 157. Sep. 1972; 1974 y 1976, respectivamente.
- 94.- LEO AALUND. "Hydrodesulfurization Technology Takes on the Sulfur Challenge". The Oil & Gas Journal. p.79-104. Sep. 2, 1972.
- 95.- "Shift-Labor Requeriments From The Literature". The Oil & Gas Journal. P. 244. Sep. 15, 1958.
- 96.- W.L. NELSON. "Operating Costs-Hydrodesulfurization". The Oil & Gas Journal. P. 116. June 13, 1960.
- 97.- W.L. NELSON. "Hydrodesulfurization Units Becoming More Complex". The Oil & Gas Journal. P. 115, July 12, 1965.

- 98.- W. SLEDJESKI. "Impact of Residual Sulfur Limits on U.S. Refining". The Oil & Gas Journal. P. 90-95. May 13, 1968.
- 99.- W.L. NELSON. "How Costs Charge With Productivity". The Oil & Gas Journal. P. 86. Aug. 12, 1968.
- 100.- W.L. NELSON. "Operating Costs". The Oil & Gas Journal. P. 96-97. Sep. 16, 1968.
- 101.- W.L. NELSON. "Residual-Desulfurization Costs". The Oil & Gas Journal. P. 131. Nov. 25, 1968.
- 102.- W.L. NELSON. "Productivity in Hydrodesulfurization". The Oil & Gas Journal. P. 84, Feb. 16, 1970.
- 103.- W.L. NELSON. "Operating Costs of Hydrogen Treating". The Oil & Gas Journal. P. 64. March 7, 1971.
- 104.- W.L. NELSON. "Direct Desulfurization". The Oil & Gas Journal. P. 54-55. Nov. 19, 1973.
- 105.- W.L. NELSON. "Low-Sulfur Fuel Oils". The Oil & Gas Journal. P. 76-77. Nov. 26, 1973.
- 106.- "Feed Hydrotreating". The Oil & Gas Journal. P. 53-58. July 21, 1975.
- 107.- KENNETH M. GUTHRIE. "Capital & Operating Costs for 54 Chemical Processes". Chem. Eng. P. 140-156. June, 1970.